

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELLE CARPINÉ

**RECUPERAÇÃO DO AROMA ÁLCOOL FENILETÍLICO POR ADSORÇÃO EM
BATELADA E EM COLUNA**

CURITIBA

2011

DANIELLE CARPINÉ

**RECUPERAÇÃO DO AROMA ÁLCOOL FENILETÍLICO POR ADSORÇÃO EM
BATELADA E EM COLUNA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr.^a Luciana Igarashi Mafra
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra.

CURITIBA

2011

Carpiné, Danielle

Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna / Danielle Carpiné. – Curitiba, 2011.

115 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Luciana Igarashi-Mafra

Co-orientador: Marcos Rogério Mafra

1. Álcool feniletílico - Adsorção. I. Mafra, Luciana Igarashi. II. Mafra, Marcos Rogério. III. Título.

CDD 660.284235

DANIELLE CARPINÉ

**RECUPERAÇÃO DO AROMA ÁLCOOL FENILETÍLICO POR
ADSORÇÃO EM BATELADA E EM COLUNA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora: 
Prof.^a. Dr.^a. LUCIANA IGARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. EDSON ANTONIO DA SILVA
Campus de Toledo, UNIOESTE


Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 23 de fevereiro de 2011.

DEDICO ESTE TRABALHO

A Deus, minha família, meu esposo, amigos,
e orientadores pelo apoio, amizade,
incentivo e companheirismo. Sem eles
nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelas oportunidades que me foram dadas na vida, por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades e mostrar o caminho nas horas incertas.

Aos meus pais Rosângela e José, meus verdadeiros mestres, modelos reais de perseverança, parceria, dedicação, paciência e ética. A minha irmã Ariane, pelo companheirismo e incentivo na busca dos sonhos.

Ao meu esposo João, meu amado companheiro e fiel amigo pelo amor incondicional e pelo apoio infinito.

Aos meus orientadores Dr.^a Luciana Igarashi-Mafra e Dr. Marcos Rogério Mafra por acreditarem em mim, me mostrarem o caminho da ciência, por serem exemplos de profissional os quais sempre farão parte da minha vida.

Ao Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi pela ajuda na parte estatística do trabalho, pela paciência e pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. Edson Antônio da Silva pela participação na defesa da dissertação e pelas contribuições no trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho. A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos demais professores da Pós Graduação em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, aos permanentes, colaboradores e laboratoristas.

Ao secretário do PPGTA, Paulo Krainski, pela paciência e auxílio durante o mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por disponibilizar o HPLC utilizado neste trabalho.

Ao CEPPA pelos importantes auxílios prestados para a realização deste trabalho.

A Prof. Dr.^a Célia e ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, pela análise de caracterização do carvão ativado e demais auxílios.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná por realizar os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão ativado.

A empresa Carbomafra® pelo fornecimento do carvão ativado.

Aos meus estimados colaboradores de iniciação científica, Camila e Guilherme, pela colaboração e a amizade.

Ao amigo Eriel, pela ajuda incondicional na parte experimental do trabalho e pela estimada amizade.

Aos meus amigos do LATOS, Érika, Cristina, Priscila, Renata, por compartilharem momentos profissionais, ocasiões alegres e pela ajuda incondicional em momentos difíceis.

A amiga Diana, por ter me dado à oportunidade de participar do seu projeto, pela participação em publicações, pelos ensinamentos e paciência.

A minha inestimável amiga Marlene, minha primeira companheira nesta jornada em Curitiba, pelas boas conversas, bons conselhos e pela troca de experiências.

Aos meus amigos, Aline, Bogdan, Cátia, Diego, Fabiane, Felipe, Flávio, Gabriele, Loyse, Marilice, Michele, Vitor, Silvana, Suellen e Valesca pela inestimável amizade que permanecerá em meu coração.

RESUMO

O café solúvel nas últimas décadas tem sido o grande responsável pela valorização do café. No processamento do café solúvel ocorrem transformações e perdas aromáticas que alteram de forma negativa o sabor e o aroma do café. O álcool feniletílico é um composto aromático de grande interesse para indústria de café solúvel, surgindo desta forma a necessidade de recuperar esse componente de forma a permitir a sua reincorporação ao final do processo. A adsorção apresenta-se como uma alternativa promissora devido a possibilidade de se operar em temperaturas próxima a ambiente, evitando as degradações térmicas do processamento convencional. O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de adsorção do álcool feniletílico, presente em solução aquosa, a partir de dados de equilíbrio em batelada e em processo contínuo (coluna de leito fixo). O carvão ativado Carbomafra® 119 foi selecionado após análises preliminares. A cinética foi avaliada a 30°C utilizando uma solução de álcool feniletílico com concentração inicial de 200 mg L⁻¹. O tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 90 minutos, com um percentual de remoção de 99,3%. O modelo de pseudo-primeira ordem representou a cinética experimental. As isotermas de adsorção foram avaliadas a 20°C, 30°C e 40°C, a partir de soluções com concentrações iniciais de adsorvato que variaram de 200 mg L⁻¹ a 950 mg L⁻¹. Foram avaliados os modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Temkin. Para as três temperaturas investigadas, o modelo que melhor representou os dados experimentais foi a isoterma de Freundlich. A adsorção em leito fixo foi avaliada segundo a influência de três variáveis: concentração inicial (222,08 mg L⁻¹, 723,15 mg L⁻¹ e 820,88 mg L⁻¹), vazão de alimentação (3,45 mL min⁻¹, 6,87 mL min⁻¹ e 11,94 mL min⁻¹) e o efeito da altura do leito adsorvente (4 cm e 11 cm). Os resultados indicaram que a coluna de adsorção em leito fixo apresentou melhor desempenho nas seguintes condições: vazão de alimentação de 3,45 mL min⁻¹ e altura do leito adsorvente de 11 cm. O processo de dessorção empregando álcool etílico como solvente foi avaliado, fornecendo um percentual de recuperação do adsorvato de 30%. Os resultados obtidos indicam a adsorção como uma operação promissora na recuperação do aroma álcool feniletílico perdido durante o processamento de café solúvel.

PALAVRAS-CHAVE: Álcool Feniletílico, Adsorção, Carvão ativado, Processo em Batelada e Leito Fixo.

ABSTRACT

Instant coffee in recent decades has been largely responsible for the increased value of coffee. In the processing of instant coffee, transformations and aromatic losses occur, which affects negatively the flavor and aroma of coffee. The 2-phenylethanol is an aromatic compound of great interest to the soluble coffee industry, appearing thus the need to recover this aroma in some stage of processing and reincorporate it into the end of the process. The adsorption is presented as a promising alternative due to the possibility of operating at room temperature, avoiding thermal degradation of the conventional processing. The aim of this study was to evaluate the adsorption process of the 2-phenylethanol, present in an aqueous solution, from the equilibrium data in batch and continuous systems (packed bed column). The activated carbon Carbomafra[®] 119 was selected after preliminary analysis. The kinetics was assessed at 30°C using a 2-phenylethanol solution with an initial concentration of 200 mg L⁻¹. The equilibrium time was about 90 minutes, with a removal percentage of 99.3%. The model of pseudo-first order represented the experimental kinetics. The adsorption isotherms were evaluated at 20°C, 30°C and 40°C from solutions with initial concentrations of adsorbate that ranged from 200 mg L⁻¹ to 950 mg L⁻¹. The models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Toth were evaluated. For the three temperatures investigated, the model that best represented the experimental data was the Freundlich isotherm. The adsorption in packed bed column was assessed by the influence of three variables: the initial concentration (222.08, 723.15 and 820.88 mg L⁻¹), feed flow rate (3.45, 6.87 and 11.94 mL min⁻¹) and the effect of adsorbent bed height (4 and 11 cm). The results indicated that the fixed bed adsorption column performed better under the following conditions: feed flow rate of 3.45 mL min⁻¹ and bed height of 11 cm. The desorption process using ethanol as solvent was evaluated, providing an average recovery of 30% of the adsorbate. The results indicate the adsorption as a promising method in the recovery of 2-phenylethanol aroma lost during the processing of instant coffee.

KEY WORDS: 2-phenylethanol, Adsorption, Activated carbon, Batch and Packed Bed Column Processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - CAFÉ BENEFICIADO, SAFRA 2009 (CONAB, 2010).	23
FIGURA 2- FLUXOGRAMA DE PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL	27
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁLCOOL FENILETÍLICO.....	36
FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DE PORO DE ACORDO COM A IUPAC – UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (FONTE: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2010).	43
FIGURA 5 - ETAPAS DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO	45
FIGURA 6 - ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	48
FIGURA 7 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS, SEGUNDO IUPAC 1985.....	51
FIGURA 8 - CURVA TIPICA DE SATURAÇÃO DE ADSORVENTES EM LEITO FIXO	56
FIGURA 9 - CURVA DE RUPTURA.....	57
FIGURA 10 - EMPACOTAMENTO DA COLUNA	68
FIGURA 11 – CURVA DE CALIBRAÇÃO CORRESPONDENTE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,1 A 1 mg L ⁻¹ DE ÁLCOOL FENILETÍLICO.	70
FIGURA 12 - GRÁFICO DE RESÍDUOS X VALORES AJUSTADOS.....	74
FIGURA 13 – MEV DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA [®] 119 (12-25): (a) ANTES DA ADSORÇÃO, (b) APÓS A ADSORÇÃO. AUMENTO DE 600 VEZES ...	77
FIGURA 14 – MEV DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA [®] 119 (12-25): (a) ESTRUTURA VEGETAL (600 VEZES), (b) PRESENÇA DE SÍLICA APÓS O PROCESSO DE ATIVAÇÃO (2300 VEZES).....	77
FIGURA 15 - ΔPH EM FUNÇÃO DO PH INICIAL DO CARVÃO ATIVADO	80
FIGURA 16 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE ÁLCOOL FENILETÍLICO E CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE APÓS A ADSORÇÃO A 30°C.	82
FIGURA 17 - MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA A ADSORÇÃO DE ÁLCOOL FENILETÍLICO A 30°C COM CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA	84
FIGURA 18 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO. T = 20°C, t = 12 h, 150 rpm	86

FIGURA 19 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO. T = 30°C, t = 12 h, 150 rpm	86
FIGURA 20 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO. T = 40°C, t = 12 h, 150 rpm	87
FIGURA 21 - CURVA DE RUPTURA, EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL OBTIDA EM ENSAIO A 30°C.....	90
FIGURA 22 – MODELO DE THOMAS AJUSTADO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 222,08 mg L ⁻¹ , 723,15 mg L ⁻¹ e 820,88 mg L ⁻¹	92
FIGURA 23 – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO NA CURVA DE RUPTURA	94
FIGURA 24 - MODELO DE THOMAS AJUSTADO AS VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO DE 3,450 mL min ⁻¹ , 6,87 mL min ⁻¹ e 11,94 mL min ⁻¹	95
Figura 25 – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM A VAZÃO VOLUMÉTRICA	96
FIGURA 26 - EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA CURVA DE RUPTURA	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GRÃO DE CAFÉ CRÚ.....	33
TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO	39
TABELA 3. ESTRUTURA MOLECULAR E AS PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÁLCOOL FENILETÍLICO.....	62
TABELA 4- PROPRIEDADES DOS CARVÕES COMERCIAIS AVALIADOS	63
TABELA 5 – PARÂMETROS OBTIDOS POR MEIO DA REGRESSÃO LINEAR	71
TABELA 6– COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E INTERVALO DE CONFIANÇA DA MÉDIA	72
TABELA 7- CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DO ÁLCOOL FENILETÍLICO EM SOLUÇÃO APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO (C_0 : 800 mg L ⁻¹)	73
TABELA 8 - VALORES OBTIDOS PELA ANOVA AO NÍVEL DE 95% DE SIGNIFICÂNCIA.....	74
TABELA 9 – RESULTADOS DO TESTE DE TUKEY NA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS.....	75
TABELA 10. ESPECIFICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA® 119 ...	76
TABELA 11 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO.	82
TABELA 12 – PARÂMETROS AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS	84
TABELA 13 – PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	88
TABELA 14- DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA CURVA DE RUPTURA	91
TABELA 15 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE THOMAS (EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL).	92
TABELA 16 - DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA CURVA DE RUPTURA (EFEITO DA VAZÃO).....	94
TABELA 17 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE THOMAS (EFEITO DA VAZÃO)	95
TABELA 18 - DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA CURVA DE RUPTURA	97

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIC – Associação da Indústria de Café
ABICS – Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
ANOVA- Análise de Variância
AO7- Corante Laranja Ácido 7
ASTM – American Society for Testing and Materials
BET - Brunauer, Emmett e Teller
BJH - Barret, Joyner e Halenda
CAG- Carvão Ativado Granular
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
CV- Coeficiente de Variação
DP - Desvio Padrão
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
HPLC – High Performance Liquid Chromatography
ICM – Intervalo de Confiança da Média
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD – Limite de Detecção
LOQ – Limite de Quantificação
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR - Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
pH_{ZPC}- Ponto de Carga Zero do Adsorvente

LISTA DE SÍMBOLOS

α_{AB} – fator de seletividade

B – constante de Temkin (adimensional)

b_T – constante de isoterma de Toth (mg L^{-1})

C - concentração do adsorvato na saída da coluna (mg L^{-1})

C_{eq} – concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1})

C_0 – concentração inicial da solução (mg L^{-1})

C_t – concentração do adsorvato no tempo t (mg L^{-1})

D - parâmetro de heterogeneidade da isoterma de Toth (adimensional)

k_1 – constante cinética da adsorção de primeira ordem (min^{-1})

k_2 – constante cinética da adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_F – constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)

K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1})

K_T – constante de Temkin (L g^{-1})

K_{TH} – constante de Thomas (mL (mg min)^{-1})

m – massa do adsorvente (g)

n – constante de Freundlich

pH_{PZC} – ponto de carga zero do adsorvente

Q - vazão de alimentação (mL min^{-1})

q_{eq} – massa de adsorvato retida por unidade de massa adsorvente (mg g^{-1})

q_{max} – limite de saturação da isoterma de Langmuir (mg g^{-1})

q_t – massa de adsorvato retida por unidade de massa adsorvente (mg g^{-1})

q_{TH} – massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no modelo de Thomas (mg g^{-1});

q_{TO} – limite de saturação da isoterma de Toth (mg g^{-1})

q_{total} – massa total de adsorvato retido por massa de leito adsorvente, experimental (mg g^{-1})

R – constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R^2 – coeficiente de determinação

R_L – fator de separação de Langmuir

SQE – soma de quadrados de erros

t – tempo

t_{Bp} – tempo em que o soluto é detectado na saída da coluna (min)

t_E – tempo de exaustão (min)

V_{out} – volume do efluente (mL)

W - massa do leito adsorvente (g)

x_{AB}^S – fração molar dos componente A e B na fase adsorvida

x_{AB}^F – fração molar dos componentes A e B na fase fluida em equilíbrio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivo geral	21
1.2 Objetivos específicos	21
2 REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 HISTÓRIA DO CAFÉ.....	22
2.2 O CAFÉ SOLÚVEL	24
2.3 PROCESSAMENTO DO CAFÉ VERDE E PROCESSAMENTO CAFÉ SOLÚVEL	25
2.4 CONSTITUINTES NÃO VOLÁTEIS DO CAFÉ E SUAS CONTRIBUIÇÕES COMO PRECURSORES DE AROMA DO CAFÉ TORRADO.....	32
2.5 COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO	35
2.6 ADSORÇÃO.....	37
2.7 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO	39
2.8 ADSORVENTES	41
2.8.1 Ponto de carga zero do adsorvente (pH_{PZC}).....	45
2.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	46
2.9.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren	48
2.9.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho	49
2.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	50
2.10.1 Isoterma de Langmuir.....	52
2.10.2 Isoterma de Freundlich.....	53
2.10.3 Isoterma de Tóth	54
2.10.4 Isoterma de Tempkin.....	54
2.11 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	55
2.11.1 Curva de Ruptura	56
2.11.2 Cálculo da capacidade de adsorção da coluna	58
2.12 MODELO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	59
2.12.1 Modelo de Thomas.....	59
3 MATERIAL E MÉTODOS	62
3.1 MATERIAIS	62

3.1.1 Adsorvato	62
3.1.2 Adsorventes	63
3.2 MÉTODOS	63
3.2.1 Escolha da metodologia analítica para quantificação em HPLC	63
3.2.2 Escolha do Adsorvente e Cinética de Adsorção.....	64
3.2.3 Ponto de carga zero (pH_{pzc})	66
3.2.4 Isotermas de Adsorção – Método Estático	66
3.2.5 Estudo de Adsorção pelo Método Dinâmico.....	67
3.2.6 Testes Preliminares de Dessorção.....	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA	70
4.1.1 Linearidade.....	70
4.1.2 Precisão	71
4.1.3 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ).....	72
4.2 ESCOLHA DO ADSORVENTE	73
4.2.1 Especificações do carvão ativado escolhido	75
4.2.2 Caracterização do adsorvente por MEV.....	76
4.2.3 Caracterização do adsorvente pelo método BET e BJH	78
4.2.4 Ponto de carga zero (pH_{pzc})	80
4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO	81
4.3.1 Efeito do tempo de contato.....	81
4.3.2. Modelagem Cinética.....	83
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO	85
4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO – PROCESSOS contínuos	89
4.5.1 Efeito da Concentração Inicial de Álcool Feniletílico	90
4.5.2 Efeito da Vazão de Alimentação	93
4.5.3 Efeito da Altura do leito	97
4.5 TESTES PRELIMINARES DE DESSORÇÃO.....	99
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1 INTRODUÇÃO

O café é uma das bebidas mais consumidas e apreciadas em todo mundo, e possui importante papel no setor econômico. A cafeicultura é uma atividade tradicional da economia brasileira e de grande inserção no mercado externo. Atualmente o Brasil consolida a posição de maior produtor e exportador mundial de café em grãos, sendo responsável por 30% do mercado internacional de café. O consumo brasileiro em 2009 foi de 18 milhões de sacas, com um crescimento de 4% quando comparado ao mesmo período em 2008 (ABIC, 2010).

O café é caracterizado principalmente pelo impacto aromático que proporciona aos consumidores. A fração de componentes voláteis do aroma do café é formada por uma mistura complexa de inúmeros compostos que apresentam diferentes qualidades de aroma, intensidade e concentrações variadas. A contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre esses diferentes compostos. Atualmente já foram identificados aproximadamente mais de mil compostos voláteis nesse produto (FELIPE *et al.*, 2000; AMSTALDEN *et al.*, 2001; FLAMENT *et al.*, 2002).

Dentre os alcoóis, um componente de grande impacto para o aroma final do café torrado é o álcool feniletílico. Segundo Silwar *et al.*, (1987) este aroma é encontrado em uma concentração aproximada de 0.4 mg L⁻¹ a 0.6 mg L⁻¹ no café torrado e apresenta aroma característico de rosas e mel. Em gêneros alimentícios, é encontrado em alimentos fermentados, café, chás, cacau, pão, vinho, cerveja, queijo e molho de soja (ETSCHMANN *et al.*, 2002; TIEMAN, 2007).

Durante o processamento de obtenção de café solúvel ocorrem transformações e perdas aromáticas, que modificam quantitativamente e qualitativamente a fração de compostos voláteis. Algumas destas transformações exercem impacto negativo no sabor e aroma do café solúvel quando comparado ao café preparado de forma convencional.

De acordo com a Resolução - CNNPA nº 12, de 1978 da ANVISA, não são toleradas quaisquer adições de conservadores ou aditivos no café solúvel (BRASIL, 1978). Uma das alternativas que podem ser adotadas para aumentar a percepção

aromática do café solúvel é adição de compostos voláteis naturais, recuperados em alguma etapa do processamento.

Novas técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de recuperar aromas. Entretanto a limitação dessas aplicações é de ordem econômica, ou empregam o uso de temperaturas elevadas, como por exemplo, a destilação, que podem danificar ou alterar a qualidade do componente aromático (DIBAN *et al.*, 2007). A adsorção tem se mostrado como uma alternativa eficiente, com baixo custo de implantação e operação. Esta operação pode ser realizada a temperatura inferior a 40°C e os adsorventes podem ser obtidos a partir de fontes renováveis e até mesmo de resíduos da indústria de alimentos. A aplicação da adsorção em processos na indústria de alimentos vem aumentando nos últimos anos (CARABASA *et al.*, 1998; DIBAN *et al.*, 2007). Entretanto, as pesquisas ainda são muito escassas quanto à recuperação de aromas do café solúvel.

O projeto e a análise de um sistema de adsorção requer o conhecimento de diversas informações, tais como, as características do adsorvente, os parâmetros cinéticos de adsorção, as relações de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente, a dinâmica do processo, as condições de operação e os mecanismos envolvidos na transferência de massa. Neste estudo foi avaliada a recuperação de um componente aromático do café solúvel, o álcool feniletílico, por adsorção em carvão ativado proveniente de casca de coco. Os ensaios foram conduzidos em batelada e em leito fixo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo avaliar o processo de adsorção em carvão ativado produzido a partir da casca de coco em batelada e em coluna de leito fixo, de um componente aromático do café, o álcool feniletílico.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Desenvolver metodologia analítica para a quantificação do álcool feniletílico;
2. Selecionar o adsorvente comercial para os ensaios de adsorção em processo batelada e contínuo;
3. Realizar o estudo cinético e termodinâmico do processo em batelada;
4. Realizar o estudo de adsorção em leito fixo;
5. Avaliar preliminarmente o processo de dessorção do álcool feniletílico utilizando álcool etílico.

Os experimentos do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HISTÓRIA DO CAFÉ

A planta de café é originada da Etiópia, centro da África. Os manuscritos mais antigos datam de 575 no Yêmen, onde era consumido como fruto *in natura*. Somente no século XVI, na Pérsia, os primeiros grãos de café foram torrados para se transformar na bebida que hoje conhecemos (ABIC, 2010).

O café começou a ser apreciado no Continente Europeu, por volta de 1615, trazido por viajantes. Até o século XVII, somente os árabes produziam café. Os holandeses anos mais tarde conseguiram as primeiras mudas e iniciou o cultivo do café em Amsterdã, fato que tornou a bebida uma das mais consumidas do velho continente (ABIC, 2010).

Os holandeses começaram a difundir o café pela América Central e do Sul, onde hoje seu cultivo comercial tem supremacia absoluta. O crescente mercado consumidor europeu propiciou a expansão do plantio de café em países africanos e a sua chegada ao Novo Mundo (ABIC, 2010; ICO, 2010).

O café chegou ao norte do Brasil, em Belém, por volta de 1727. Nesta época o café já possuía grande valor comercial. O cultivo do café se espalhou rapidamente, devido às condições climáticas e décadas mais tarde tiveram início as primeiras exportações. Em curto espaço de tempo, o café passou de uma posição relativamente secundária para o produto base da economia brasileira. No ano de 1849, a produção brasileira de café já atingia 40% da produção mundial (ABIC, 2010; EMBRAPA, 2010).

Em 1995, o café assumiu a segunda posição entre as bebidas mundialmente mais consumidas, com um consumo mundial superior a 820 bilhões de xícaras por ano, logo após a água.

A economia cafeeira acelerou o desenvolvimento do Brasil e inseriu o país nas relações internacionais de comércio. A cultura do café propiciou o surgimento de cidades e dinamização de importantes centros urbanos por todo interior do Estado de São Paulo, sul de Minas Gerais e norte do Paraná. Ferrovias foram construídas para permitir o escoamento da produção. O café consolidou a expansão da classe

média, a diversificação de investimentos, intensificou movimentos culturais e trouxe grandes contingentes de imigrantes (ABIC, 2010).

O café é um dos maiores geradores de riquezas do planeta, considerado a força propulsora do desenvolvimento sócio-econômico para muitas regiões. É responsável pela geração de um grande número de empregos em todos os setores da economia, indo desde os setores de máquinas, equipamentos e insumos, passando pela produção no campo e pela indústria, até o setor de serviços, como logística e comércio.

Segundo dados da Embrapa Café, 2010, a produção brasileira de café é a maior do mundo, respondendo por mais de um terço de toda a produção mundial. Segundo pesquisas da CONAB, (2010) a previsão atual para a produção nacional de café beneficiado indica 47 milhões de sacas de café de 60 kg beneficiado. Em 2009, o volume de produção foi de 39 milhões de sacas. O resultado apresenta um acréscimo de 19% quando comparado ao da safra de 2009. Em 2008, a produção de café representou cerca de 0,5% do PIB brasileiro. Na Figura 1, está descrita a contribuição de cada estado na produção final de café beneficiado no ano de 2009.

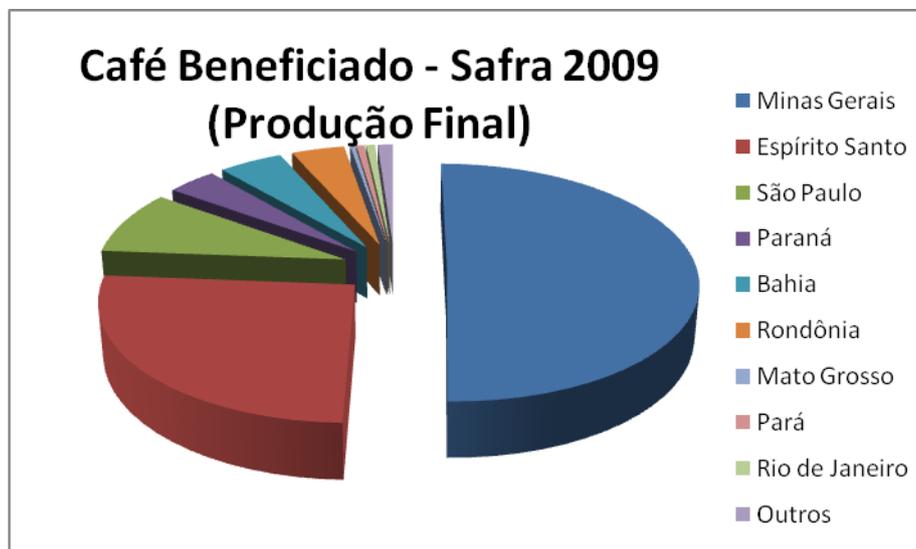


FIGURA 1 - CAFÉ BENEFICIADO, SAFRA 2009 (CONAB, 2010).

O Brasil caminha para se tornar o maior consumidor de café do mundo, superando até mesmo os Estados Unidos, atual líder. Mesmo diante da crise mundial, em 2009 a expansão do consumo no Brasil foi de 4% e o consumo per capita alcançou 5,8 quilos por ano de café. Segundo a Organização Internacional do

Café (ICO), o consumo brasileiro de café subiu 49% em 10 anos. O consumo brasileiro em alta deve ainda contribuir para a elevação de preços internacionais do café (CARVALHO NEWS, 2010).

2.2 O CAFÉ SOLÚVEL

O café solúvel já era consumido na Inglaterra e nos Estados Unidos antes de 1900, mas somente em 1903 o químico Satori Kato recebeu patente nacional pelo processo de produção do pó de café solúvel. Cinco anos mais tarde, o norte-americano George Constant Washington aperfeiçoou a ideia e criou um solúvel refinado que passou a ser consumido pelos soldados. Em 1930, comercializou-se café instantâneo misturado com 50% de açúcares de milho, com objetivo de ter maior resistência à umidade. O primeiro café solúvel liofilizado foi inventado em 1938 por uma empresa Suíça, para resolver o problema de desperdício de café. Em 1950, começa a produção em larga escala, com rendimentos mais altos e produto em pó de boa fluidez sem adição de carboidratos. Em 1968, é introduzido o café solúvel aglomerado, para melhorar a solubilidade do produto (BASSOLI, 2006; MARCOFEE, 2010).

Com a busca da melhoria da qualidade pelo café torrado e moído em tempos recentes, o desenvolvimento de novas tecnologias, como a recuperação de aromas tem propiciado a criação de novos tipos de café solúvel, com maior aceitação do consumidor, atingindo em alguns casos níveis de qualidade próximos ao preparado de forma tradicional (GANES, 2004).

O crescimento constante da participação do café solúvel no consumo mundial de café é uma consequência natural e direta do processo de urbanização das populações. O café solúvel apresenta aproximadamente 12% do consumo total de café (SAES e NISHIJIMA, 2007).

O segmento de café solúvel é constituído por um pequeno número de empresas, pois a implantação exige uma estrutura industrial mais complexa, do ponto de vista organizacional e tecnológico do que o processo convencional de torrefação (SAES e NISHIJIMA, 2007)

Os principais países consumidores de café solúvel brasileiro são: Rússia, Estados Unidos, países da União Européia e Ásia (ORMOND *et al.*, 1999). Segundo estudo de Sereia e colaboradores, (2008), os principais países exportadores de café solúvel são: Alemanha (18,4%), Brasil (11,1%), França (5,8%) e Reino Unido(5,2%).

2.3 PROCESSAMENTO DO CAFÉ VERDE E PROCESSAMENTO CAFÉ SOLÚVEL

As espécies de café mais importantes são a *Coffea arábica* e *Coffea canephora*. Estas duas espécies possuem características físico-químicas bem diferenciadas, divergindo consideravelmente em preço, qualidade e aceitação dos consumidores. O produto da espécie *Coffea arábica* é de qualidade superior e de maior aceitação em todos os mercados, é caracterizado por alguma acidez e aroma intenso. O café obtido da espécie *Coffea canephora* apresenta amargor, sabor de terra e madeira típicos. As misturas de café visam produzir bebidas de melhor qualidade do que as obtidas individualmente (BANDEIRA, *et al.*, 2009). De acordo com o levantamento realizado pelo CONAB em maio de 2010, a produção de café arábica no Brasil está estimada em 35 milhões de sacas, o que representa um ganho sobre a safra anterior de 22 %.

O café industrializado pode ser dividido em dois grupos: café torrado e moído e café solúvel. De acordo com a Portaria nº377 de 23/04/1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), “Café Torrado em Grão” é o endosperma beneficiado do fruto maduro de diversas espécies do gênero *Coffea*, como *Coffea arabica*, *C. liberica* Hiern e *C. canephora* (*C. robusta*), submetido a tratamento térmico adequado até atingir o ponto de torra escolhido. Segundo a mesma portaria, “Café Torrado Moído” é o café torrado em grão submetido a processo de moagem adequado (BRASIL, 1999).

A Resolução-CNNPA nº 12, de 1978, da ANVISA, regulamenta que “Café solúvel ou Extrato de café desidratado” é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso de café (*Coffea arábica* e outras espécies do gênero *Coffea*) torrado e moído (BRASIL, 1978).

As etapas que antecedem a transformação dos grãos de café verde em café torrado são comuns a ambos os processamentos. Uma colheita cuidadosa e secagem adequada são condições necessárias para obtenção de um produto de qualidade (EMBRAPA, 1999).

A indústria de café solúvel opera com plantas industriais sofisticadas, o que a torna mais concentrada e restritiva do que a indústria de torrefação e moagem. O fluxograma típico de processamento de café solúvel está representado na Figura 2, algumas das etapas mostram as possíveis recuperações de aromas voláteis e pontos de processamento nos quais os componentes aromáticos podem ser reincorporados.

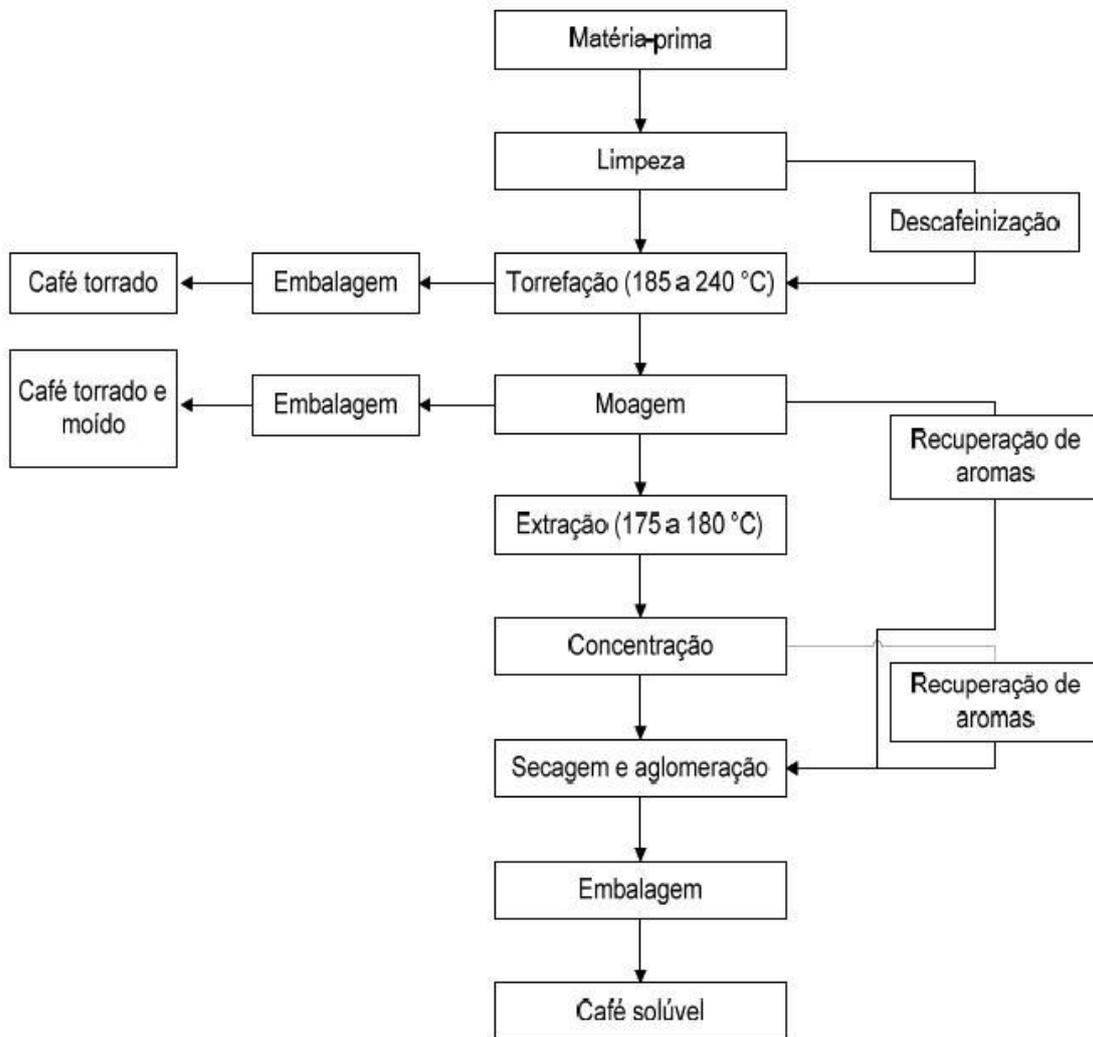


FIGURA 2. FLUXOGRAMA DE PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL (VARNAM E SUTHERLAND, 1994)

Matéria-Prima e Limpeza

Os processos de limpeza e seleção podem ser feitos manualmente ou eletronicamente. Nas condições brasileiras, as operações de pós-colheita do café compreendem a separação das impurezas por vibração ou por imersão em água, separação dos frutos em diversas fases de maturação e eliminação da casca. O café cereja descascado é obtido após eliminação da casca, o café despulpado é resultante da mucilagem química e o café desmucilado se obtém quando ocorre a separação mecânica. Após a limpeza o café é armazenado em silos de acordo com a sua procedência e qualidade (EMBRAPA, 1999; EMBRAPA, 2005).

O café deve estar de acordo com as especificações legais e com as determinadas pela empresa. O café já seco e sem casca é analisado em relação ao teor de umidade e à qualidade de seus grãos (PEREZ *et al.*, 2008).

Torrefação

O café verde não contém o aroma característico do café torrado, e a bebida de seus grãos é amarga e desagradável ao paladar. A torrefação é um complexo pirolítico que amplia a complexidade química do café. No interior do torrador, os grãos de café, em contato com o ar quente, são torrados uniformemente até atingirem o ponto exato de torra requerido para a qualidade de café (EMBRAPA, 2004, GONZALEZ, 2004).

O processo de torrefação industrial pode ser dividido em três etapas consecutivas: secagem, torrefação e resfriamento.

a) Secagem

É caracterizada pela liberação de água e de alguns compostos importantes para o aroma do café. É uma etapa lenta e responsável por aproximadamente metade do tempo total do processo. Nesta etapa do processo o grão é aquecido até 100°C (FRANÇA *et al.*, 2002).

b) Torrefação

Nesta etapa toda água é evaporada, e a temperatura do café é elevada até a temperatura de pirólise, aproximadamente 180°C. A pirólise é a torrefação propriamente dita, nesse estágio ocorre o desenvolvimento de aroma além do sabor. A pirólise é uma reação química na qual ocorrem degradação e síntese de compostos simultaneamente, acompanhada da liberação de grande quantidade de gás carbônico (PIMENTA, 2003).

De acordo com França *et al.*,(2002) grande parte dessas reações estão associada a reação de Maillard e a degradação de Strecker, com a formação de moléculas de baixo peso molecular associadas ao aroma.

c) Resfriamento

Após a torrefação, tem início imediato o resfriamento dos grãos para evitar a carbonização (FRANÇA *et al.*, 2002).

Moagem

O moinho irá transformar o café torrado em pó homogêneo, com uma granulometria que para o café solúvel deve estar em uma faixa de 2 a 4 mm. Durante o processo de moagem, a maior parte de gás carbônico produzido durante a torrefação, é liberada e protege o produto contra a ação do oxigênio, inclusive durante o armazenamento do café moído (ROTHFOS, 1985; FRANÇA *et al.*, 2002).

A moagem define a forma de preparo. As moagens mais finas desprendem componentes solúveis mais rapidamente, originando bebidas mais fortes em relação à moagem mais grosseira (EMBRAPA, 2004).

Extração

Nesta etapa extrai-se do café moído as substâncias que se dissolvem em água e que fornecem sabor e aromas característicos da bebida. A extração é realizada em temperaturas de 100 a 180°C, em percoladores de aço inoxidável (UFRGS, 2010; CAFÉ IGUAÇU, 2010).

No processo de extração, somente uma pequena parte do óleo essencial de café passa para o extrato. A recuperação desses óleos pode ser feita antes da extração, prensando-se mecanicamente os grãos de café e utilizando-se gases inertes ou vapor para recuperar esses voláteis (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

Essa é considerada a etapa crítica do processo, pois as altas temperaturas de extração podem ocasionar a decomposição térmica de compostos aromáticos e desencadear reações químicas que provocam alterações indesejáveis no aroma final do produto (VARNAM e SUTHERLAND, 1994).

Patentes e pesquisas tem sido desenvolvidas com objetivo de recuperar os aromas voláteis que podem ser perdidos ou degradados nas etapas de processamento.

A tecnologia mais utilizada na produção de café solúvel é recuperar o aroma volátil, antes de enviar o extrato ao estágio de concentração, armazenar o aroma na forma condensada em condições frias e então misturar com o extrato de café após a etapa de concentração. A coluna recuperadora também pode ser usada para extrair aromas indesejáveis de um extrato de café altamente hidrolisado (REVISTA CAFEICULTURA, 2010).

A recuperação de aromas por injeção de gás tem sido bem aplicada em aromas. Esta técnica consiste em passar um corrente de gás de nitrogênio pelo café em pó e o gás resultante rico em aromas é mantido em contato com o nitrogênio líquido a -196°C , e então congelado. Entretanto, na prática, é muito difícil operar condensadores em temperaturas baixas suficientes para condensar os aromas, especialmente quando a pressão parcial dos aromas é baixa (KARLSSON e TRÄGÅRDH, 1997).

Furrer e Gretsch (2000) desenvolveram uma patente para recuperar aromas do café moído. O café moído é umedecido, aquecido e exposto à pressão reduzida de forma a obter uma corrente de gás contendo o aroma. De 40 a 95% dos aromas do café moído são coletados da corrente gasosa. O aroma pode ser adicionado ao extrato de café concentrado antes da etapa de secagem do extrato.

Zuim (2010) avaliou a adsorção monocomponente de dois aromas do café solúvel que são perdidos ou degradados durante o processamento de café solúvel. Os componentes investigados foram o benzaldeído considerado desejável no aroma final e o ácido acético considerado indesejável. A adsorção foi avaliada em carvão ativado comercial proveniente de casca de coco. O processo foi promissor conseguindo recuperar cerca de 99% do aroma desejável e 42% do aroma indesejável.

Sakano *et al.*, (1996) desenvolveram um processo em que a adsorção utilizando uma zeólita do tipo A é utilizada para a remoção de um aroma indesejável do extrato de café, o metil mercaptano. O aroma foi removido com eficiência, enquanto os demais aromas desejáveis permaneceram no extrato.

Concentração

Neste estágio, parte da água contida no extrato líquido é retirada para facilitar a secagem. A concentração pode ser feita tanto por evaporação como por congelamento da água (crioconcentração) (CAFÉ IGUAÇU, 2010).

Secagem e Aglomeração

A secagem pode se realizada por dois processos principais, pelo sistema *freeze drying* ou por *spray drying*. Na secagem por *freeze drying*, o extrato concentrado é congelado a uma temperatura de -50°C , triturado em moinhos especiais e em seguida conduzido a uma câmara de vácuo, onde ocorre a sublimação da água até a temperatura crítica de fusão (CAFÉ IGUAÇU, 2010).

Na secagem por *spray drying*, o extrato resfriado é bombeado, para bicos atomizadores no topo do secador. O ar quente, a uma temperatura de 250 a 300°C , é introduzido na mesma direção do extrato. A umidade relativa do ar quente é extremamente baixa. As partículas do extrato, com uma elevada área superficial sofrem resfriamento evaporativo. A temperatura do produto seco aproxima-se daquela do ar úmido, que é de 100°C a 120°C . O produto final sai com uma umidade de aproximadamente 4% (UFRGS, 2010).

O café solúvel produzido pelo processo *freeze drying* apresenta maior vida útil comparativamente ao do processo *spray drying* provavelmente porque a umidade final do café solúvel produzido pelo processo *freeze drying* é em torno de 2%, enquanto que a do processo *spray drying* é de 4,5% (ALVES e BORDIN, 1998).

Para aumentar a velocidade de solubilização do café solúvel obtido pelo processo *spray-drying*, as partículas podem ser umedecidas, aglomeradas e secas novamente. Quanto maiores as partículas de café solúvel, tanto mais fácil será a sua solubilização (UFRGS, 2000)

Embalagem

O produto deve ser embalado com teor de umidade de 3% a 4,5% em atmosfera de gás inerte, geralmente nitrogênio. Isto contribui, significativamente, para a estabilidade do aroma e sabor do café solúvel (UFRGS, 2000).

2.4. CONSTITUINTES NÃO VOLÁTEIS DO CAFÉ E SUAS CONTRIBUIÇÕES COMO PRECURSORES DE AROMA DO CAFÉ TORRADO.

A composição química do café verde depende das condições ambientais, das práticas culturais, da época de colheita, do clima, do solo e principalmente de sua origem genética. O café é composto por mais de 700 componentes, incluindo alcalóides como a cafeína, minerais, ácidos clorogênicos, carboidratos e aminoácidos. O café é composto basicamente por carboidratos, sacarose, polissacarídeos, lipídios, trigonelina, e ácidos clorogênicos. (FLAMENT, 2002; FRANCA *et al.*, 2005). Segundo Monteiro e Trugo (2005) a composição química do grão de café verde está descrito na Tabela1.

TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO GRÃO DE CAFÉ CRÚ

Componentes	Café Arábica	Café Robusta
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Cinzas (41% corresponde a potássio)	4,2	4,4
Ácidos:		
Clorogênico Total	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínico	0,4	0,4
Açúcares:		
Sacarose	8,0	4,0
Redutores	0,1	0,4
Polissacarídeos	44,0	48,0
Lignina	3,0	3,0
Pectina	2,0	2,0
Proteína	11,0	11,0
Aminoácidos Livres	0,5	0,8
Lipídios	16,0	10,0

* Valores expressos em g/100g de café verde, em base seca

Trigonelina

A trigonelina é uma N-metil betaína. Este composto é solúvel em água, possui baixa toxicidade e baixa atividade fisiológica. Além disso, é degradada durante o processo de torrefação (CLIFFORD e WILLSON, 1985). Os produtos gerados após a degradação térmica influenciam positivamente no valor nutricional do café, como por exemplo, a niacina, uma vitamina do complexo B (RODART *et al.*, 2009), além de fazerem parte da fração volátil aromática do café. Dentre esses produtos, podem ser citados a piridina e o N-metilpirrol (MARIA *et al.*, 1999; MONTEIRO e TRUGO, 2005).

Carboidratos

O café verde contém uma grande variedade de carboidratos, divididos em polissacarídeos e açúcares de baixa massa molecular, como os tri-, di- e os monossacarídeos. A sacarose é o principal glicídio de baixa massa molecular encontrado no café. A sacarose é degradada rapidamente durante o processo de torra, por meio da reação de caramelização/ e ou reação de Maillard (MARIA, *et al.*, 1999; FLAMENT, 2002). Ao final do processo de torrefação, restam apenas de 3 a 4% do conteúdo original de sacarose que sofreu torrefação leve (205°C/ 7 min) e apenas 1% de sacarose dos grãos que sofrerem torrefação média (205°C/10min) (MONTEIRO e TRUGO, 2005).

Os açúcares e a trigonelina atuarão como precursores de aromas, originando compostos como, furanos, pirazinas, piridinas, entre outros. Os polissacarídeos, como manose, galactomananoses, arabinogalactanas e celulose são os principais açúcares de alto peso molecular encontrado nos grãos de café cru. Representam cerca de 40 a 50% de sólidos totais (MARIA *et al.*, 1999).

Lipídeos

Os lipídeos estão localizados principalmente no endosperma do café, e em pequena quantidade na parte externa do grão. Segundo Calzolari e Cerna (1963) a porção lipídica além dos triglicerídeos, contém quantidades consideráveis de outros compostos graxos como, alcoóis diterpênicos, ésteres de ácidos graxos, tocoferóis, etc. Durante o processo de torrefação o teor de lipídios aumenta devido à degradação dos compostos da matriz.

Ácidos Clorogênicos

Durante o processo de torrefação ocorre a degradação térmica desses ácidos, levando a formação de ácidos fenólicos livres de baixo peso molecular, que contribuem para o sabor amargo do café (MOREIRA, 1999; FRANCA *et al.*, 2005).

2.5 COMPONENTES VOLÁTEIS DO CAFÉ TORRADO

O aroma do café é formado por uma mistura complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidade de aromas, intensidade e concentrações diferentes. A contribuição de cada um desses compostos voláteis para o aroma final do café é bem variada, podendo ainda ocorrer interações sinérgicas e antagônicas entre esses diferentes compostos (MOREIRA *et al.*, 1999).

Na torrefação ocorrem simultaneamente centenas de reações químicas que conferem ao café, o sabor e aroma característico. Alguns exemplos incluem reações de Maillard (escurecimento não enzimático), reações de Strecker, degradação de proteínas, polissacarídeos, ácidos clorogênicos e trigonelina (MARIA *et al.*, 1996). Os principais grupos componentes voláteis encontrados no café são: fenóis, aldeídos, cetonas, alcoóis e éteres, hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, anidridos, ésteres, lactonas e aminas.

Os fenóis são compostos aromáticos encontrados em baixas concentrações no café torrado. A variedade e a concentração variam de acordo com o grau de torrefação. Os fenóis encontrados em maior quantidade no café torrado são: o 4-vinil-guaiacol (8-20 mg Kg⁻¹ de café torrado), o guaiacol (2-3 mg Kg⁻¹) e o fenol (1,2-2,2 mg Kg⁻¹) (MOREIRA *et al.*, 1999).

Os aldeídos são encontrados em grande quantidade no café torrado fresco, contudo são perdidos em quantidades elevadas durante a estocagem. Esta perda está relacionada à volatilização e a reação de oxidação (BANDEIRA *et al.*, 2009). A clivagem oxidativa das ligações duplas desse ácido produz aldeídos e cetonas (MOREIRA *et al.*, 1999).

Os aldeídos possuem características sensoriais bem diversificadas. O metanal, o etanal e o piruvaldeído apresentam aroma acre e pungente, sendo indesejáveis em altas concentrações. Os aldeídos de cadeia longa normalmente apresentam um aroma agradável e suave de frutas (MOREIRA *et al.*, 1999).

As cetonas de baixa massa molecular são abundantes, contudo diminuem durante a estocagem do café torrado. A perda está relacionada à volatilização. As cetonas possuem propriedades sensoriais variadas. A propana por exemplo, possui

odor de frutas, enquanto que a 2-3 butadiona apresenta um aroma semelhante ao de manteiga. Já em cetonas cíclicas, o aroma característico é de açúcar queimado (MOREIRA, *et al.*, 1999). A β -damascenona apresenta aroma de chá e de frutas, sendo considerada uma das substâncias de impacto para o aroma final do café. Apresenta um limite de percepção de $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ (AZEVEDO, *et al.*, 2007).

Dentre os componentes da fração volátil do café foram identificados 16 alcoóis alifáticos e 2 aromáticos. No grupo dos alcoóis superiores, um componente de grande impacto para o aroma final do café torrado é o álcool feniletílico. Segundo Silwar *et al.*, (1987) este aroma é encontrado em uma concentração aproximada de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ a $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ no café torrado, apresenta cheiro característico de rosas e mel. O álcool feniletílico ocorre naturalmente em óleos essenciais de flores e plantas. Em gêneros alimentícios é encontrado em chás, café, cacau, e em alimentos fermentados, como por exemplo, no pão, vinho, cerveja, queijo e molho de soja. A estrutura química deste composto está ilustrada na Figura 3 (ETSCHMANN *et al.*, 2002).

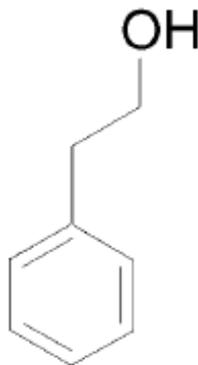


FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁLCOOL FENILETÍLICO

Os ácidos carboxílicos estão presentes em grande quantidade na fração volátil do café torrado, sendo que cerca de 20 compostos alifáticos e 2 alicíclicos já foram identificados. Os principais ácidos carboxílicos encontrados no café torrado são o ácido acético (3 g Kg^{-1} de café torrado), ácido fórmico (1 g Kg^{-1}) e o ácido propanoico ($0,1 \text{ g Kg}^{-1}$), entretanto nenhum destes ácidos é considerado aromático (DART e NURSTEN, 1989).

Os ésteres voláteis apresentam aromas variados. O butanoato de etila e o isobutanoato de etila apresentam odores semelhantes ao de pinho, o 2-metilbutanoato de etila apresenta odor de fruta do tipo damasco, enquanto que o acetato de n-hexila e o acetato de isoamila apresentam odor de pêra. O acetato de furfurila (éster heterocíclico) foi caracterizado como tendo odor floral (MOREIRA *et al.*, 1999).

Foram identificadas 17 aminas voláteis no café torrado, sendo 12 alifáticas e 5 aromáticas. A dimetilamina é uma das aminas majoritárias presentes na fração volátil do café torrado (2 mg Kg^{-1} de café torrado). A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é um dos componentes mais estudados no café devido as suas propriedades fisiológicas. Este componente é o principal alcalóide presente no café, porém quantidades diminutas de teofilina (1,3-dimetilxantina) e teobromina (3,7-dimetilxantina) também estão presentes (MOREIRA *et al.*, 1999; CAMARGO e TOLEDO, 1998).

2.6 ADSORÇÃO

O termo sorção é uma expressão geral para processos que envolvem o acúmulo de substâncias que migram de uma fase para outra, principalmente quando a fase receptora for um sólido (BALDISSARELLI, 2006).

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência no qual um ou mais constituintes uma fase gasosa ou líquida são transferidos para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se ligam a superfície são chamados de *adsorvatos*, e a fase sólida que retém o adsorvato é chamado *adsorvente*. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, as moléculas da fase fluida são atraídas para a zona interfacial (IUPAC, 1985; RUTHVEN, 1984; MASEL, 1996).

A adsorção consiste no enriquecimento da camada interfacial, em um ou mais componentes das fases em contato. O equilíbrio termodinâmico é controlado pela seletividade do adsorvente e pela seletividade cinética, ou seja, pela difusão da fase fluida nos poros do adsorvente. Definiu-se desta forma um fator de separação ou seletividade (α) para avaliar os parâmetros que controlam o equilíbrio termodinâmico, como segue na Equação 1 (SCHEER, 2002).

$$\alpha_{AB} = \left(\frac{x_A^S}{x_B^S} \right) / \left(\frac{x_A^F}{x_B^F} \right) \quad (1)$$

Em que: x_A^S e x_B^S são respectivamente as frações molares do componente A e B na fase adsorvida e x_A^F e x_B^F na fluida em equilíbrio. Este fator mede a facilidade na qual os componentes podem ser separados na adsorção. O fator de separação depende do adsorvente (SCHEER, 2002).

Dentro do fenômeno da adsorção podemos distinguir duas diferentes classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física constitui e a maioria dos processos de purificação e separação. Na fisiossorção o processo é sempre reversível e exotérmico e se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são as forças de repulsão e dispersão de van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. A energia liberada é relativamente baixa, uma vez que as moléculas estão fracamente unidas à superfície. O equilíbrio é atingido rapidamente, sendo considerada da mesma ordem da entalpia de condensação. As interações eletrostáticas estão presentes apenas em adsorventes que possuem estrutura iônica, como por exemplo, as zeólitas (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990; VALENCIA, 2007).

Quando as moléculas do adsorvato reagem quimicamente com a superfície do adsorvente, a adsorção é denominada química ou quimiossorção. Nesse fenômeno de superfície, os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo a

simular uma reação química. Na quimiossorção ocorre a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de energia da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (RUTHVEN, 1984; DOMINGUES, 2005). A adsorção química é denominada dissociativa quando ocorre a ruptura de ligações entre os átomos da molécula adsorvida (IUPAC, 1997).

Na Tabela 2 estão descritas as diferenças entre fisiossorção e quimiossorção quanto à variação de temperatura, entalpia de adsorção, natureza de adsorção, nível de saturação e cinética de adsorção.

TABELA 2. CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Adsorção Física	Adsorção Química
Significante a baixas temperaturas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada e reversível. Não há transferência de elétrons	Ativada, lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando ligação entre o adsorvato e o adsorvente.
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior do que o calor latente de vaporização)
Não dissociativa	Por vezes dissociativa. Pode ser irreversível

FONTE: RUTHVEN, 1984; DOMINGUES, 2005

2.7 FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os

fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio.

Área Superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004).

Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005).

Propriedades do Adsorvato

O tamanho da molécula é sempre importante quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, já que um soluto polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005).

Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ *et al.*, 2004). Segundo Khattri (2000), o aumento na

temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

pH

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pHzpc). Para valores de pH inferiores ao (pHzpc), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pHzpc) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000; APEEL *et al.*, 2003).

2.8 ADSORVENTES

O carvão ativado, a sílica-gel e as zeólitas, são as três principais classes de adsorventes mais utilizados industrialmente, mas atualmente outros adsorventes como a alumina ativada, as resinas de troca iônica e os adsorventes poliméricos tem sido empregado em pesquisas e processos industriais. O enfoque será dado ao carvão ativado, o qual foi alvo de estudos do presente trabalho.

O carvão ativado apresenta vasta aplicação, podendo ser utilizado no setor alimentício, farmacêutico, químico, para tratamento de efluentes, ar e água. Na indústria de alimentos tem sido amplamente utilizado para purificação de óleos, clarificação de glicose, açúcar e gelatinas, clarificação de vinhos e sucos (MUCCIACITO, 1996).

As matérias-primas utilizadas para obtenção de carvão ativado são quase exclusivamente de origem vegetal e possuem alto teor de carbono, tais como: casca

de coco, carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), madeira de alta e baixa densidade, turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, resíduos agroindustriais, açúcar, caroço de azeitona, casca de noz, caroço de pêssigo, entre outros (OLIVEIRA, 2002; CLAUDINO, 2003; YANG, 2003; MUCCIACITO, 2009).

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. O carvão ativado é um dos materiais adsorventes mais citados em trabalhos relacionados à adsorção, devido a seu custo relativamente baixo, sendo uma opção na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, além de estar capacitado para a adsorção de gases. Tem sido amplamente utilizado como: adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador (OLIVEIRA *et al.*, 2002, RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA, 1995).

O interesse sobre o carvão ativado cresceu muito após a Primeira Guerra Mundial, na qual o mesmo foi usado contra gases tóxicos. Até o final da guerra, pesquisadores desenvolveram importantes aplicações para o carvão ativo, tais como recuperação de solventes, extração de benzeno de fabricação de gases e eliminação de odor (MUCCIACITO, 2009).

A estrutura do carbono ativado consiste de microcristais elementares de grafite, que se aglomeram numa orientação aleatória. A distribuição dos poros e seu volume total dependem das condições da pirólise e dos procedimentos de ativação (RUTHVEN, 1984; RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA, 1995).

Sua característica física mais significativa é a elevada área superficial interna, desenvolvida durante o processo de produção. Este produto carbonáceo possui uma estrutura porosa que proporciona uma área superficial interna de, comumente, 600 a 1.200 m²/g (MUCCIACITO, 1996).

A superfície do carbono é essencialmente apolar. No entanto, a oxidação da superfície pode resultar em uma leve polaridade. Assim, esse tipo de adsorvente tende a ser hidrofóbico e organofílico (RUTHVEN, 1984). As interações eletrostáticas e não eletrostáticas dependem das características do adsorvente e da substância a ser adsorvida. A superfície química do carvão influencia fortemente ambos os tipos de interações e pode ser considerada como o principal fator no mecanismo de adsorção em soluções aquosas diluídas (MORENO-CASTILLA, 2004).

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material, que podem variar de tamanho. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como microporos, mesoporos ou macroporos, conforme pode ser visualizado na Figura 4.

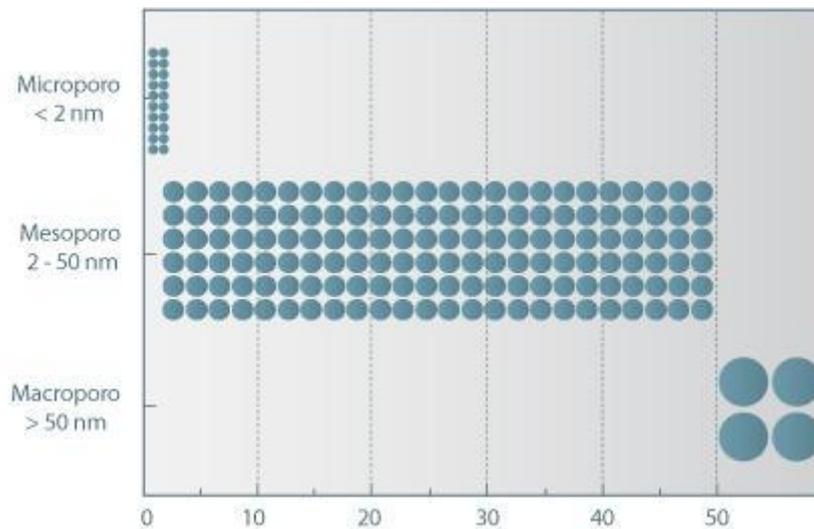


FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DE PORO DE ACORDO COM A IUPAC – UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (FONTE: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2010).

Os **microporos** possuem diâmetro médio ($\theta_m < 2\text{nm}$) menor que do que 2nm. Sua função principal é contribuir para a absorção de moléculas com dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

Os **mesoporos** ($2\text{nm} < \theta_m < 50\text{nm}$) são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.

Os **macroporos** ($\theta_m > 50\text{nm}$) são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (IUPAC, 1985).

Os carvões comerciais estão disponíveis na forma de pó, granulado ou peletizado, e a escolha pela forma depende do tipo de aplicação e dos componentes a serem adsorvidos.

O carvão ativado pulverizado é usado para aplicação em fase líquida, em processo do tipo contínuo ou descontínuo. São mais indicados para casos em que há variação na concentração de alimentação, e quando a regeneração não é indicada (MUCCIACITO, 2009).

O carvão ativado granulado (CAG) é indicado para aplicação em fase líquida ou gasosa. O CAG é produzido a partir de matérias-primas duras e processo controlado, resultando em um produto de rígida estrutura, permitindo regenerações sucessivas, tornando econômicos muitos processos que operam em leito. São utilizados em colunas, que podem ser verticais ou horizontais, com operação em série ou paralelo, com fluxo ascendente ou descendente (CLAUDINO, 2003). O carvão ativado peletizado é indicado para aplicação em fase gasosa e catálise (MUCCIACITO, 2009).

Processo de ativação do carvão ativado

Os carvões ativados podem ser preparados, ou manufaturados por uma variedade de métodos. Estes podem ou não envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias em um fluxo de gases ativantes tais como vapor (H_2O), nitrogênio (N_2) ou dióxido de carbono (CO_2). Os diversos processos de ativação são, na grande maioria, variações de um procedimento básico que é a carbonização ou pirólise da matéria-prima. Os processos de ativação de carvão ativado são definidos em químicos e físicos (MUCCIACITO, 2009).

O processo químico de ativação consiste em misturar a matéria-prima a uma solução de agente químico ativante e carbonizar a mistura resultante na ausência de oxigênio. O produto carbonizado é resfriado e lavado, sendo recuperado o agente químico ativante, influenciando no processo de pirólise. As temperaturas utilizadas estão na faixa de $400^{\circ}C$ a $1000^{\circ}C$ (YANG, 2003). As substâncias mais utilizadas como agente químico ativante são cloreto de zinco, sulfeto de potássio, tiocianato de potássio, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de cálcio, ácido fosfórico e outros menos usados (FERNANDES, 2005).

O processo físico é basicamente um processo de oxidação do carvão e ocorre quando o material é submetido à alta temperatura, que varia entre $800^{\circ}C$ a $1000^{\circ}C$ com baixo teor de oxigênio, mantendo a queima controlada para evitar a

queima total do material, também conhecida como carbonização. A ativação acontece quando é injetado no material, vapor de água, ar ou dióxido de carbono. Nesse processo ocorrem reações e a formação de gases, efeito das reações existentes entre os agentes ativantes e o carbono (matéria-prima já modificada). O material é resfriado, lavado, peneirado e separado por divisão de tamanho de partículas (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA, 1995; YANG, 2003). Na Figura 5 está descrito o processo de produção do carvão ativado.

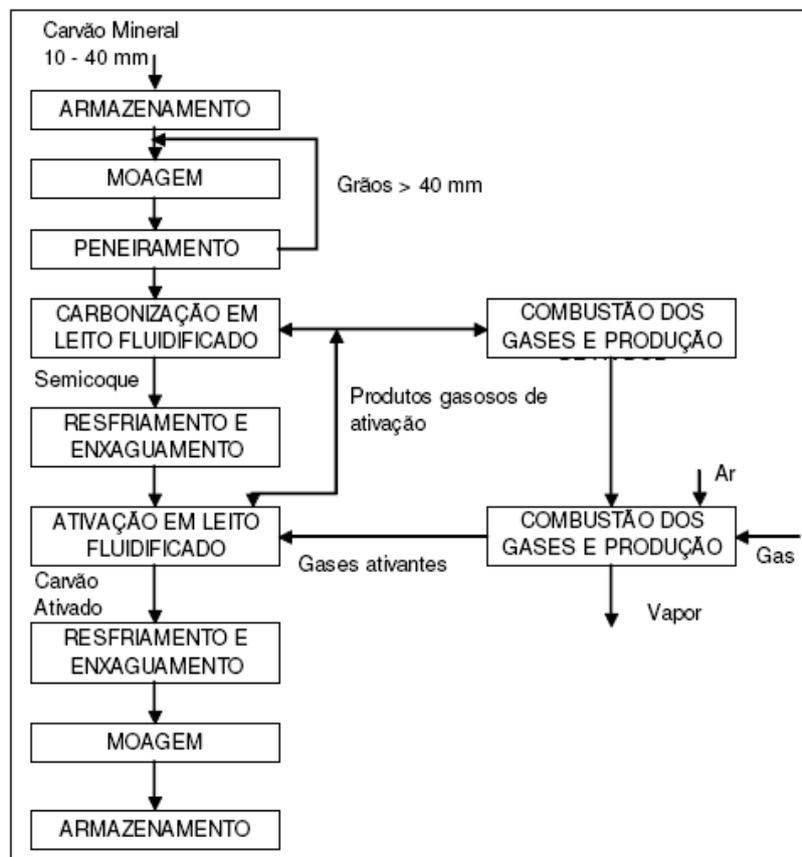


FIGURA 5 - ETAPAS DE ATIVAÇÃO DO CARVÃO

2.8.1 Ponto de carga zero do adsorvente (pH_{PZC})

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem

dissociar ou associar prótons da solução dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregada quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (ÉROVIC *et al*, 2007).

O pH no qual a carga superficial de um adsorvente é igual a zero é definido como ponto de carga zero (pH_{pcz}). Neste valor de pH, a carga dos sítios ativos positivos do adsorvente igualam-se à carga dos sítios ativos negativos, resultando em um potencial nulo. O conhecimento do ponto de carga zero permite determinar a carga superficial de um adsorvente em um dado pH, além de fornecer informações sobre possíveis interações eletrostáticas entre o adsorvente e as espécies químicas envolvidas no processo (FIOL and VILLAESCUSA *et al.*, 2009).

2.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os modelos cinéticos envolvem a relação da concentração do adsorbato com o tempo de agitação. A concentração do adsorbato em solução decresce com o tempo, até alcançar um valor constante, neste ponto, a quantidade do adsorbato que está sendo adsorvida pelo adsorvente encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está se desorvendo. O tempo requerido para alcançar este estágio é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade do adsorbato retido neste tempo reflete a capacidade de adsorção no equilíbrio em condições de operação estabelecidas. A massa de adsorbato retido por unidade de massa de matéria adsorvente (q_t) no tempo t (mg g^{-1}), obtida em reatores batelada é calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação 2 (DABROWSKI, 2001; BRUNO, 2008).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (2)$$

Em que:

C_0 : é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1});

C_t : concentração de adsorvato no tempo t (mg L^{-1});

V : volume da batelada (L);

m : massa do material adsorvente (g).

Os estudos cinéticos são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no desenvolvimento de modelos com base na velocidade de adsorção, na viabilidade da utilização do material como adsorvente. Para processos de adsorção em leito fixo, a previsão da cinética é necessária para o projeto de colunas (PAVAN, 2004, BRUNO, 2008)

No processo de adsorção sólido-líquido, a transferência de soluto é caracterizada pela transferência de massa externa ou difusão intrapartícula ou ambos. A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes etapas sucessivas (Figura 6).

1 - **Transporte no seio da solução** envolve o movimento do adsorvato, através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.

2- **Transporte por difusão através da camada limite** corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).

3 – **Transporte entre os poros da partícula** por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).

4 - **Adsorção, ligação do adsorvato** em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação (WEBER E SMITH, 1986).

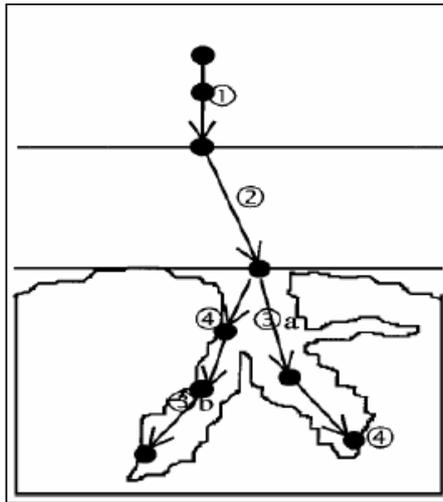


FIGURA 6. ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO (ADAPTADO DE WEBER E SMITH, 1986)

Diferentes mecanismos de adsorção podem ocorrer simultaneamente, contudo o mecanismo dominante depende da combinação do adsorvato/adsorvente, das condições de adsorção, como temperatura e concentração (SUZUKI, 1990).

O passo mais lento na adsorção é identificado como a etapa limitante do processo. Quando a adsorção é física geralmente a difusão é o fator limitante na transferência de massa e quando a adsorção é química, o passo de adsorção tem sido observado como etapa limitante (SUZUKI, 1990).

As cinéticas de adsorção são comumente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren.

2.9.1 Modelo de pseudo-primeira-ordem de Lagergren

O modelo de Lagergren assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira-ordem, para a adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido (HO e MCKAY, 1998, OZTURK e KAVAC, 2005; BRUNO, 2008). A equação geral é expressa pela Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_{eq} - q_t) \quad (3)$$

Em que:

K_1 : é a constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (min^{-1})

q_{eq} : massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

A equação de pseudo-primeira-ordem de Lagergren na maioria dos casos é aplicável somente nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1998).

2.9.2 Modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho

O modelo de pseudo-segunda ordem considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. O modelo não linear de pseudo-segunda-ordem é representada pela Equação 4 (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_{eq} - q_t)^2 \quad (4)$$

Em que:

K_2 : é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$. Este modelo é aplicável durante todo o processo de adsorção.

2.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em processos de adsorção, o estudo de equilíbrio fornece informações fundamentais para avaliar a afinidade e a capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorvato. Os modelos de equilíbrios de adsorção podem ser usados para descrever o desempenho do processo sob determinadas condições operacionais (YANG, 2005).

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Para se ter uma representação do comportamento adsorptivo dinâmico de qualquer substância de um fluido em fase sólida, é necessário ter uma descrição do estado de equilíbrio entre essas duas fases, que compõe o sistema de adsorção, representados pelas isotermas de adsorção (ALLEN, 2003; DOMINGUES, 2005; YANG, 2005).

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção descreve a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorvato (C_e) em solução (SUZUKI, 1990; CHAKRABORTY, 2005).

Em geral são descritas e baseadas em modelos matemáticos e são simplificações dos quadros de adsorção e dessorção. Relatam os dados experimentais com equações simples e dados empíricos (McCABE *et al.*, 1993; ALLEONI *et al.*, 1998; CHAKRABORTY, 2005).

O equilíbrio é atingido quando a quantidade de soluto adsorvida sobre o solvente é igual à quantidade dessorvida. Quando o equilíbrio for atingido, as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida permanecem constantes. A condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida com a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio (ALLEN, 2003).

A massa retida por unidade de massa de matéria adsorvente (q_{eq}) no equilíbrio obtida em reatores do tipo batelada é calculada através de um balanço de massa de acordo com a Equação 5.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (5)$$

Em que:

C_{eq} : concentração final do adsorvato em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1985, a maioria das isotermas de fisiossorção podem ser agrupadas em seis grupos, como pode ser visualizado na Figura 7.

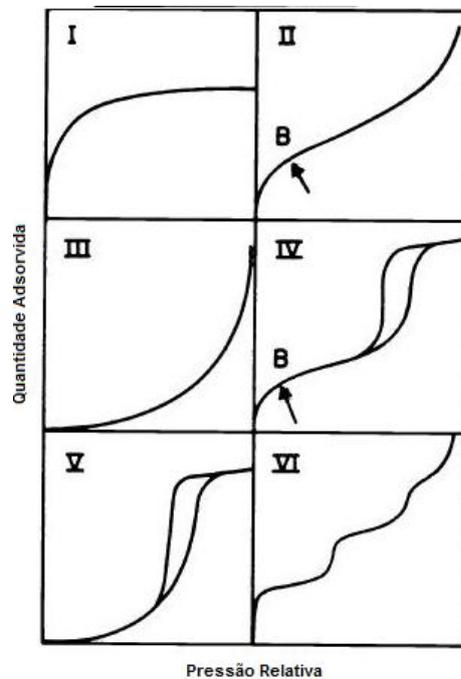


FIGURA 7 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS, SEGUNDO IUPAC 1985

A isoterma reversível do *Tipo I* ocorre comumente em sólidos microporosos como, carvão ativado, zeólitas, e em alguns óxidos porosos. É conhecida como isoterma de Langmuir, e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma reversível do *Tipo II* é obtida em adsorventes não-porosos ou macroporosos, e não apresenta restrição quanto à adsorção em monocamada. O ponto B representado nessa isoterma, em muitos casos, indica que a superfície da monocamada está saturada, e a partir deste ponto tem início à adsorção em multicamada (IUPAC, 1985; HINES e MADDOX, 1985).

As isotermas reversíveis do *Tipo III* são raras, a adsorção inicial é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. A característica das isotermas de adsorção do *Tipo IV* e *V* é a condensação capilar, comum em materiais mesoporosos. Na isoterma do *Tipo IV* a adsorção ocorre em camadas, em superfície homogênea não porosa. Cada degrau da isoterma representa a saturação de uma monocamada adsorvida (HINES e MADDOX, 1985; IUPAC, 1985).

Segundo Chakraborty *et al.*, (2005) entre as isotermas frequentemente utilizadas destacam-se a isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich, isoterma de Radke e Prausnitz, isoterma de Redlich-Peterson e isoterma de Tempkin. Vários autores têm usado esses modelos para interpretação dos dados de adsorção. (SAKANO *et al.*, 1996; FABRE *et al.*, 1996; SACANO *et al.*, 1999; EDRIS *et al.*, 2003; SISMANOGLU *et al.*, 2004; ÖZGÜL-YÜCEL e TÜRKAY, 2003; AEHLE *et al.*, 2004; BELLAT *et al.*, 2005; DEMIRBAS *et al.*, 2008; GUERRA *et al.*, 2008; DIBAN *et al.* 2007, DIBAN *et al.* 2008;)

2.10.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir (1918) propôs o modelo de adsorção em monocamada, conforme descrito na Equação 6. Neste modelo foram feitas as seguintes considerações:

- ✓ As moléculas são adsorvidas em sítios de adsorção;
- ✓ A adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente;
- ✓ O adsorvente tem capacidade finita de adsorção para o adsorvato;
- ✓ A superfície é completamente uniforme do ponto de vista energético;
- ✓ As moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de sítios vizinhos.

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

Em que, C_{eq} (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio na fase fluida e q_{eq} (mg g^{-1}) concentração de equilíbrio na fase estacionária. O parâmetro q_{max} (limite de saturação) (mg g^{-1}) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L (constante de Langmuir) (L mg^{-1}) é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção (RUTHVEN, 1984; DUONG, 1998; CHOY, 1999).

O fator de separação R_L pode ser utilizado para prever a natureza da adsorção, é definido de acordo com a Equação 7:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_{qe})} \quad (7)$$

se: $R_L > 1$ a isoterma não é favorável, se $R_L = 1$ a isoterma é linear, se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (SIVARAJ, *et al.*, 2001).

2.10.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade. Segundo Suzuki (1990), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação 8.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (8)$$

Em que, a constante K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e n indica se o processo é ou não favorável, valores de n no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção (SATYANARAYANA *et al.*, 1999). Na saturação q_{eq} se torna constante, independente do aumento do C_{eq} , de modo que a equação de Freundlich não possa mais ser utilizada (RUTHVEN, 1984; COLES, *et al.*, 2006)

Em concentrações moderadas, a Equação de Freundlich usualmente coincide com a Equação de Langmuir. Em concentrações elevadas a Equação de Langmuir tende para um patamar que corresponde à saturação da monocamada, ao contrário de Freundlich que apresenta uma assíntota para concentrações muito elevadas.

2.10.3 Isoterma de Tóth

A isoterma de adsorção de Tóth (1971) é um modelo empírico, derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido. Este modelo possui três parâmetros e como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizada em equilíbrio líquido-sólido. Esse modelo contém incorporado o parâmetro “D” que verifica se a superfície é heterogênea do ponto de vista energético. Este modelo é descrito pela Equação 9 (DUONG, 1998).

$$q_{eq} = q_{TO} \frac{b_T C_{eq}}{(1 + (b_T C_{eq})^D)^{1/D}} \quad (9)$$

Em que, q_{TO} é a quantidade máxima adsorvida (mg g^{-1}) e b_T é a constante da isoterma de Toth (mg L^{-1}) e D é o parâmetro de heterogeneidade, se $D=1$ obtêm-se o modelo de Langmuir.

2.10.4 Isoterma de Tempkin

Temkin (Temkin e Pyzhev, 1940) propôs um modelo (Equação 10 e 11) em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorvato. O modelo de Temkin assume que:

- (i) O calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura, devido às interações adsorvato-adsorvente;

- (ii) A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.

$$q_{eq} = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (10)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (11)$$

Em que, B é a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de adsorção com o número total de sítios e K_t é a constante de Temkin ($L g^{-1}$) e R é constante universal dos gases ideais ($8,314 J mol^{-1} k^{-1}$) (MONIER *et al*, 2010, AROGUZ, 2006).

2.11 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

No processo de adsorção em coluna de leito fixo, o adsorvato a ser tratado passa através de um leito empacotado a uma taxa de fluxo constante. Parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de residência são avaliados a fim de determinar as melhores condições operacionais de modo a garantir a máxima eficiência do processo de separação (TREYBAL, 1980; GEANKOPLIS, 1998).

As vantagens estão na simplicidade de operação, na alta eficiência de remoção e no fácil dimensionado a partir de um laboratório para uma aplicação industrial (BORBA *et al.*, 2008).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de concentrações da solução.

A natureza do processo de adsorção é transiente e uma zona de transferência de massa começa a ser formada, a partir do instante em que a alimentação é estabelecida e toma forma definitiva a partir do instante em que o adsorvente da entrada do leito alcança o equilíbrio com o fluido que entra. As

concentrações na fase fluida e na fase sólida variam de acordo com o tempo e com a posição no leito (GEANKOPLIS, 1998).

Inicialmente o fenômeno de transferência de massa é predominante na entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente, conforme pode ser visualizado na Figura 8. Se inicialmente o sólido não contém o adsorvato, a concentração do adsorvato na fase fluida decresce exponencialmente com a distância, até chegar a praticamente zero antes de alcançar o final do leito. Depois de poucos minutos, o sólido próximo à entrada da coluna se encontra saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre no interior do leito. A região com maior gradiente de concentração é chamada de **região de transferência de massa** (TREYBAL,1980; McCABE *et al*, 1993).

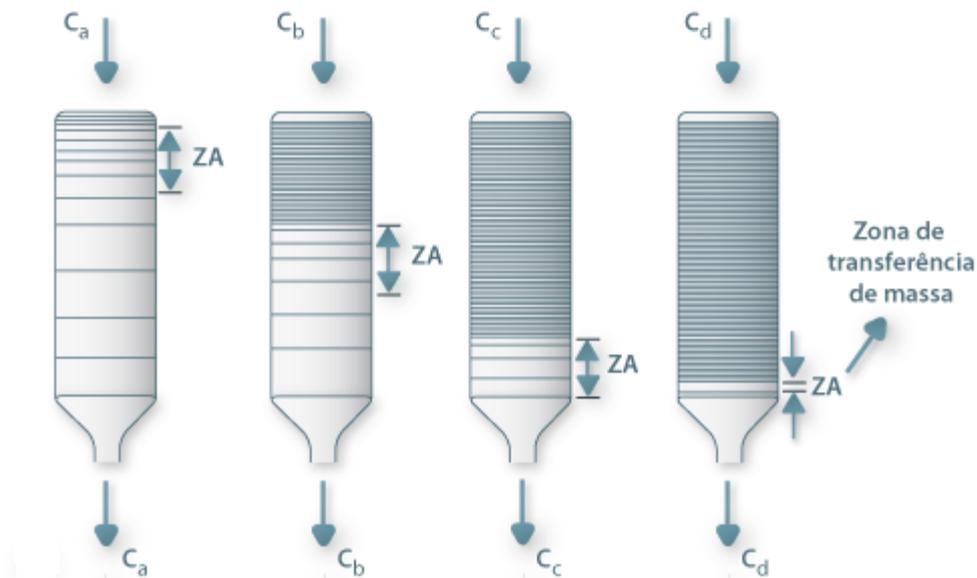


FIGURA 8. CURVA TÍPICA DE SATURAÇÃO DE ADSORVENTES EM LEITO FIXO (FONTE: PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, 2010).

2.11.1 Curva de Ruptura

A determinação da curva de ruptura, na coluna de adsorção em leito fixo, tem como objetivo o projeto de colunas por meio da avaliação da zona de transferência de massa (ZTM) e das curvas de equilíbrio.

O acompanhamento da forma das ZTM é realizado através do monitoramento da concentração do adsorvato na saída da coluna de adsorção. A chamada curva de ruptura ou de efluência representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito, conforme pode ser visualizado na Figura 9. A ordenada corresponde à concentração do efluente (C/C_0) e abscissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo (t).

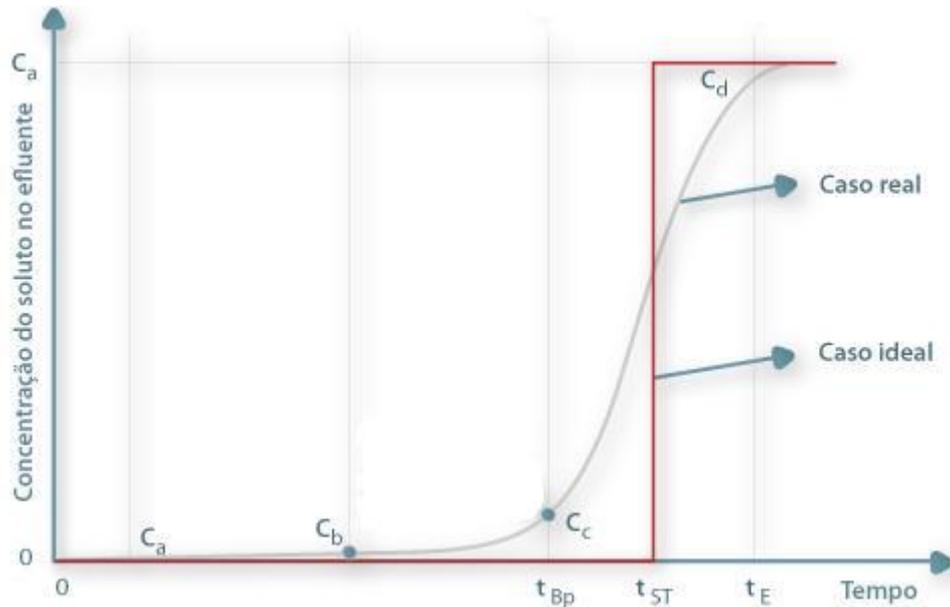


FIGURA 9. CURVA DE RUPTURA

As concentrações na saída da coluna (C_a e C_b) são praticamente zero. O ponto de ruptura, ou tempo t_{BP} é definido como instante em que o soluto é detectado na saída da coluna. Esse ponto corresponde à concentração máxima permitida na corrente de saída, pois acima dela a saturação pode ocorrer em tempos e velocidades variáveis. Segundo McCabe *et al.*, (1985), o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial, dependendo do adsorvato. O tempo de exaustão t_E ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial, neste tempo o leito está saturado e deve passar pela regeneração (McCABE *et al.*, 1993; HINES e MADDOX, 1985).

A curva de ruptura na condição ideal ($t = t_{ST}$), na ausência de resistência a transferência de massa pode ser considerada uma função degrau para separações favoráveis, ou seja, há um salto instantâneo da concentração do efluente zero para a concentração de alimentação no momento em que a capacidade da coluna é alcançada (McCABE *et al.*, 1993; HINES e MADDOX, 1985).

2.11.2 Cálculo da capacidade de adsorção da coluna

Na Figura 10 as curvas de ruptura são apresentadas em termos de concentração de soluto na fase fluida em função do volume, em vazão e temperatura constante.

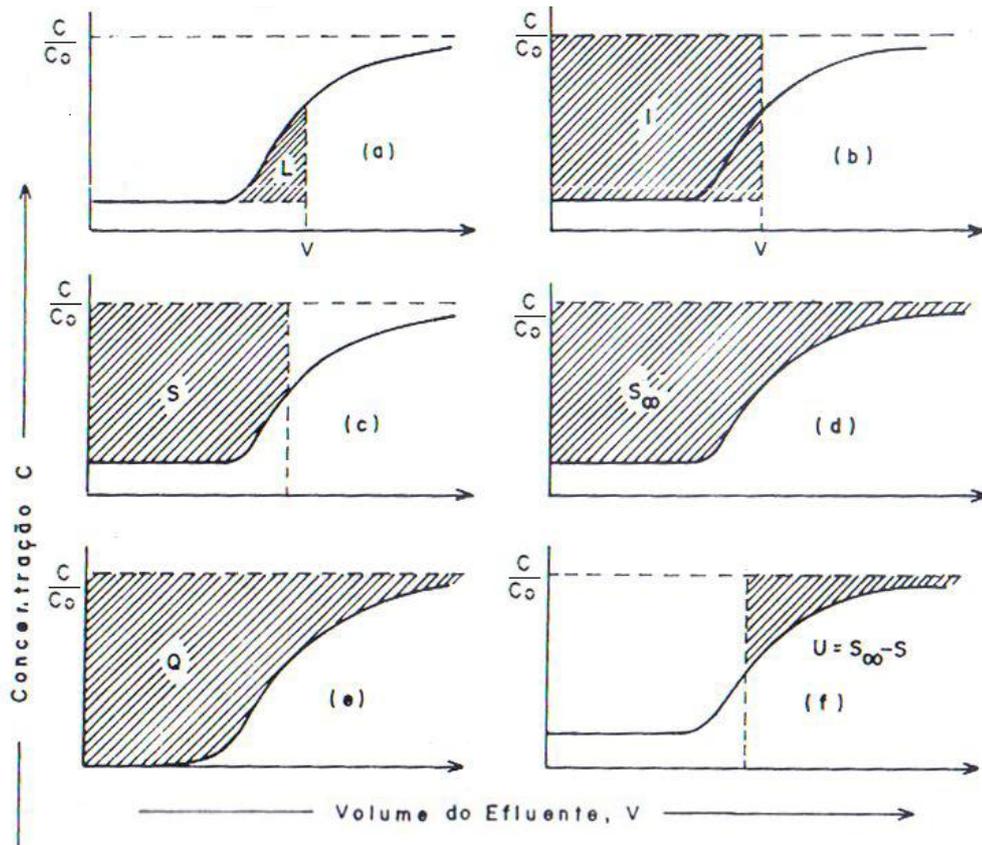


FIGURA 10. MOVIMENTO PROGRESSIVO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA NO LEITO (FONTE: GUBULIN, 1990)

A Figura 10.a representa a quantidade de adsorvato que entra no leito, mas que não é adsorvida, quando um determinado volume de solução percola o leito. A Figura 10.b indica a quantidade de adsorvato que efetivamente entra no leito. Em 10.c, tem-se a quantidade de adsorvato retida no leito até o ponto de ruptura. Na Figura 10.d e 10.e estão ilustrados os valores máximos acumulados e são obtidos para grandes volumes de efluentes ($V \rightarrow \infty$) (GUBULIN, 1990).

Por meio de um balanço de massa, é possível demonstrar que a área limitada pela curva e pela ordenada C/C_0 de 0 a 1 é proporcional à quantidade total

de soluto adsorvido, se todo leito alcança o equilíbrio com a alimentação (McCABE *et al.*, 1993).

A quantidade total adsorvida (q_{total} , $\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) na coluna em uma dada concentração e vazão é dada pela Equação 12 e 13. (McCABE *et al.*, 1993; OZTURK e KAVAC, 2005).

$$q_{total} = QC_0 t_{st} \quad (12)$$

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (13)$$

Em que, Q é vazão de alimentação (mL min^{-1}) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato na fase fluida (mg L^{-1})

2.12 MODELO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os modelos com solução analítica são utilizados para a representação do comportamento das curvas de ruptura. A limitação destes modelos é que eles descrevem apenas sistemas monocomponentes, e para a obtenção de soluções com equações diferenciais é necessário fazer simplificações na construção dos modelos tais como, negligenciar a dispersão axial no leito (BORBA, 2006).

2.12.1 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas (1944) é um dos modelos mais gerais e tem sido amplamente utilizado para representar o desempenho das colunas de adsorção e assume as seguintes considerações:

- ✓ A difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;

- ✓ A adsorção é descrito pelo princípio da reação de pseudo-segunda ordem, quando reduz a isoterma de Langmuir no equilíbrio;
- ✓ Propriedades físicas constantes do adsorvato e do adsorvente;
- ✓ Condições isobáricas e isotérmicas no processo;
- ✓ A dispersão axial e radial é insignificante na coluna de leito fixo (BORBA *et al.*, 2008)

O modelo tem solução analítica e está representado na Equação 14 (MALKOK e NIHOGLU, 2006a, JUANG *et al.*, 2006; HAN *et al.*, 2007).

$$\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TH}W - C_0V_{out})\right]} \quad (14)$$

Em que, C_0 é a concentração do adsorvato na solução de entrada (mg L^{-1}), C é a concentração do adsorvato na saída da coluna (mg L^{-1}), Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}), W é a massa de adsorvente (g), V_{out} é o volume do efluente (mL) e K_{TH} é a constante de Thomas ($\text{mL}(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1}$). O parâmetro q_{TH} representa capacidade máxima de sorção do adsorvente (mg g^{-1}).

Thomas assume um fator de separação constante, no qual é aplicado tanto para isotermas favoráveis quanto para as desfavoráveis. A desvantagem deste modelo é sua derivação com base na cinética de reação de segunda ordem. Geralmente a adsorção não limitada pela cinética, mas sim controlada pela transferência de massa na interface (AKSU e GONEN, 2004).

2.13. ÁLCOOL FENILETÍLICO EM ALIMENTOS

Caracterizado pela delicada fragrância de pétala de rosas, o álcool feniletílico é o principal álcool comercializado, seguido pelo álcool etílico (HUANG *et al.*, 2001). O álcool feniletílico tem sido listado como um dos principais constituintes do sabor

global de produtos diversos, incluindo queijos, vinhos, pães e azeites (TIEMAN *et al.*, 2007).

O aroma é considerado um atributo positivo no aroma total a baixas concentrações (BERTOLINI *et al.*, 1996). Pode ser detectado pelo olfato humano em concentrações de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ (ETSCHMANN *et al.*, 2002).

O álcool feniletílico foi detectado no mel de tomilho (PIASENZOTTO *et al.*, 2003) no aroma de mel de cambará brasileiro (MOREIRA E MARIA, 2005) e na fração de compostos voláteis de azeite de oliva (CAJKA *et al.*, 2010; KANDYLIS *et al.*, 2011).

Santos (2006) detectou o álcool feniletílico como sendo um dos componentes mais abundantes na fração de compostos voláteis presentes no Vinho *Varietal Cabernet Sauvignon Nacional*. Durante o processo de fermentação dos vinhos, ocorre a produção deste composto, em maior ou menor proporção, dependendo da cepa utilizada, das condições de fermentação e da composição nitrogenada da matéria-prima (BERTOLINI *et al.*, 1996).

Atualmente o álcool feniletílico é quimicamente sintetizado pela oxidação do etileno com o benzeno ou por redução do óxido do estireno (JIANFENG *et al.*, 2009) podendo ser produzido também por micro-organismos específicos, como leveduras (ETSCHMANN e SCHRADER, 2004). Devido à preferência do consumidor por produtos naturais, há muito interesse em fontes naturais deste componente para a indústria de aromas.

Atualmente a literatura é escassa quanto a informações do aroma álcool feniletílico no café torrado. O presente trabalho visa contribuir de maneira significativa na recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção, tanto para posterior reincorporação no extrato de café solúvel, como forma a obter o aroma de forma natural para ser utilizado em outros segmentos da indústria de alimentos.

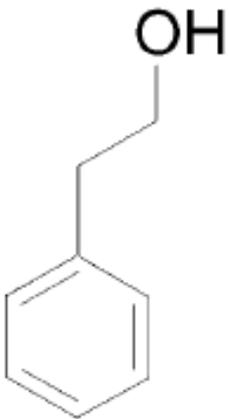
3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorvato

O adsorvato selecionado para o estudo no presente trabalho foi o álcool feniletílico Sigma-Aldrich (Pureza >99%), o qual não foi submetido a nenhum processo de purificação. A Tabela 3 ilustra a estrutura molecular do álcool feniletílico, bem como suas propriedades físico-químicas.

TABELA 3. ESTRUTURA MOLECULAR E AS PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÁLCOOL FENILETÍLICO.

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-Químicas
	Fórmula: C ₈ H ₁₀ O
	Massa Molecular: 122 g mol ⁻¹
	Ponto de Ebulição: 219,8°C (101,3 kPa)
	Ponto de Congelamento: - 27°C
	Densidade (20°C): 1,0202
	Solubilidade: em água 19 g L ⁻¹ a 20°C. Solúvel em alcoóis, ésteres, aldeídos e óleos minerais.

FONTE: ETSCHMANN *et al.*, 2002

3.1.2 Adsorventes

Foram avaliados 7 tipos de adsorventes, os quais foram adquiridos na sua forma comercial e não foram submetidos a nenhum pré-tratamento antes dos testes. A Tabela 4 apresenta as propriedades físicas bem como a fonte de matéria-prima de cada adsorvente.

TABELA 4- PROPRIEDADES DOS CARVÕES COMERCIAIS AVALIADOS

Carvão Ativado	Fabricante	Matéria-Prima	Processo de Ativação	Mesh	Tamanho Partícula (µm)	Forma
Carvão 1	Calgon®	Material betuminoso	Vapor	12 - 40	1680-420	Granular
Carvão 2	Calgon®	Material betuminoso	Lavagem ácida	20 - 50	841-297	Granular
Carvão 3	Calgon®	Material betuminoso	Lavagem ácida	12 - 40	1680-420	Granular
Carvão 4	Calgon®	Material betuminoso	Vapor	20 - 50	841-297	Granular
Carvão 5	Bonechar®	Ossos	Físico	6-16	3360-1190	Pó
Carvão 6	Carbomafra®	Casca de Coco	Físico	12 - 25	1680-707	Granular
Carvão 7	Zeólita®	Zinco	--	6-18	3000-1000	Pó

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Escolha da metodologia analítica para quantificação em HPLC

A metodologia de quantificação do álcool fenilético foi adaptado de Fabre *et al.*, (1996). O aroma foi quantificado por meio de cromatografia em fase líquida de

alta eficiência (HPLC) em um Cromatografo Agilent 1200 series, dotado de um detector de arranjo de diodos, bomba quaternária e sistema degaseificador, a coluna utilizada foi a Zorbax Eclipse XDB-C18(4,6 x 150 mm, 5 μ m). O comprimento de onda no qual se obteve melhor resposta foi de 198 nm, encontrado por meio do espectro. Os demais parâmetros determinados foram: calibração externa, modo de eluição isocrático, composição da fase móvel de 40% acetonitrila (Carlo Erba>99%, grau HPLC) e 60% de água ultrapura (Tipo I), volume de injeção de 20 μ L, taxa de fluxo de 0,8mL min⁻¹, e tempo de retenção de 3,75 min. As curvas de calibração foram construídas em triplicata e definidas por 6 pontos.

A validação da metodologia analítica de quantificação foi realizada conforme as exigências da Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003, da Anvisa (BRASIL, 2003). Os parâmetros avaliados foram: linearidade, precisão limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ).

3.2.2 Escolha do Adsorvente e Cinética de Adsorção

Para o ensaio da escolha do adsorvente, alíquotas de 30 mL de uma solução de 800 mg L⁻¹ de álcool fenilético foram adicionados em *erlenmeyers* contendo 0,3 \pm 5,0.10⁻⁴g de carvão ativado. O ensaio foi realizado em incubadora com controle de temperatura e agitação da marca Tecnal (modelo TE-421), a 30°C (\pm 0,2°C) e 150 rpm durante 48 horas. O experimento foi conduzido em triplicata.

O adsorvente escolhido foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM-6360LV) acoplado com espectroscopia por energia dispersiva “*Energy Dispersive X-ray Detector*”. A amostra foi fixada em suportes com fita de cobre e então metalizada por uma fina camada de ouro (0,6 nm) no metalizador SCD030 Balzers Union, modelo FL 9496. A caracterização foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFPR.

As características textuais do adsorvente foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção do N₂ (77,4 K) em aparelho Autosorb-1 series da Quantachrome®. A área específica foi calculada segundo Brunauer *et al.*, (1938), o

volume dos microporos foi calculado pelo método *t-plot* e a distribuição dos mesoporos foi determinada pelo método BJH (BARRET, JOYNER E HALENDA, 1951). Os dados da adsorção/dessorção de nitrogênio foram analisados com o auxílio do programa Autosorb para Windows® Versão 1.19 da Quantachrome®.

O ensaio da cinética de adsorção foi realizado de maneira análoga, diferindo apenas na concentração inicial da amostra (200 mg L^{-1}) e no tempo de coleta, as quais variaram de 10 minutos a 48 horas, de forma a garantir tempo suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio.

O pH das amostras foi monitorado durante todo o ensaio, em que para uma solução de concentração inicial de 200 mg L^{-1} o pH foi de 6,60. O pH do adsorvente em solução aquosa foi de 8,4. Após a adsorção, nos ensaios de cinética e isotermas de adsorção o pH da solução final se manteve em aproximadamente $8,71 \pm 0,05$.

Após a adsorção, as amostras foram filtradas em filtro quantitativo da marca J. Prolab e em seguida filtradas em unidades filtrantes descartáveis de $0,45 \mu\text{m}$ de poro. A quantidade não adsorvida da solução de álcool fenilético e a solução inicial foram quantificadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Os ensaios analíticos foram realizados no Laboratório de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFPR.

A quantidade adsorvida (q_t), em mg g^{-1} , foi determinada por balanço de massa conforme a Equação 2.

A modelagem cinética dos dados experimentais foi realizada por regressão não linear empregando-se os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren.

A função objetiva do processo de otimização da cinética, das isotermas e da adsorção em leito fixo foi descrita de modo minimizar a soma de quadrados dos erros (SQ_{erro}) entre os valores observados e os valores calculados. Empregou-se o método de estimação de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944; MARQUARDT, 1963). Em todos os casos empregou-se o programa STATISTICA® versão 7.0. A estimação dos parâmetros foi realizada com intervalo de confiança ao nível de 95% de probabilidade.

3.2.3 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

Para a determinação do ponto de carga zero foi utilizado o método adaptado de Silva-Alvarez e colaboradores (2010). Foram preparadas soluções em triplicata contendo 1 ± 1.10^{-4} g do adsorvente em 30 ± 6.10^{-3} mL de solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o sistema foi mantido em agitação constante de 100 rpm em incubadora a 30°C durante 9 horas. Após esse período, o pH das amostras foi ajustado para valores de pH de 2,0 a 12,0, utilizando HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com objetivo de manter a força iônica constante. A solução permaneceu sob agitação constante (100 rpm) à 30°C e 24h. Após este intervalo de tempo foram anotados os valores de pH (valores iniciais do pH). Em cada repetição foi adicionada uma concentração diferente de KCl, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente. Após 24 horas de agitação, os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH em função do pH final, em que, para cada concentração de KCl, o ponto que atinge o valor nulo de variação de pH corresponde ao valor do ponto de carga zero.

3.2.4 Isotermas de Adsorção – Método Estático

As isotermas de equilíbrio foram determinadas a 20°C , 30°C e 40°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). As concentrações iniciais da solução de álcool fenilético variaram de 200 mg L^{-1} a 950 mg L^{-1} . Alíquotas de 30 mL de cada solução foram adicionadas a *erlenmeyers* com carvão ativado previamente pesado ($0,3 \pm 5,0.10^{-4}$ g) e então submetidas à agitação constante de 150rpm durante 12 horas. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}), em mg g^{-1} , foi determinada por balanço de massa conforme a Equação 5, onde C_{eq} é a concentração final do adsorvato em solução no equilíbrio (mg L^{-1}). O pH foi monitorado durante todo o ensaio.

A modelagem das isotermas dos dados experimentais foi realizada por meio de regressão não linear empregando-se os modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Temkin.

3.2.5 Estudo de Adsorção pelo Método Dinâmico

Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados em colunas encamisadas, confeccionadas em vidro, com diâmetro interno de 1cm. Foram avaliados a influência da concentração inicial (222,08, 723,15 e 820,88 mg L⁻¹) da vazão da alimentação (3,45, 6,87 e 11,94 mL min⁻¹) e da altura do leito de adsorção (4cm correspondente a 1g e 11cm correspondente a 3g). A temperatura utilizada foi de 30°C (± 0,2°C), mantida constante por meio de um banho termostaticado marca Lab. Companion RW-1025G. Uma bomba peristáltica marca *Cole-Parmer*, modelo *Masterflex 7553-02* foi utilizada para alimentar a coluna a partir do reservatório da solução. A entrada da solução se localizava na base da coluna e a saída das amostras no topo, a fim de se diminuir a formação de caminhos preferenciais. A coleta das amostras foi feita em intervalos regulares de tempo. A partir do teor de álcool fenilético presente nas amostras foram obtidas as curvas de ruptura ($C/C_0 \times t$).

A modelagem dos dados experimentais foi realizada por regressão não linear empregando-se o modelo de Thomas. Os parâmetros estimados foram a constante de Thomas K_{TH} , mL(min,mg)⁻¹ e a capacidade máxima de sorção na coluna (mg g⁻¹).

3.2.5.1 Empacotamento da Coluna

O preenchimento da coluna é considerado uma etapa importante, já que ela caracterizará a configuração do leito de adsorvente. A montagem da coluna foi realizada na seguinte ordem: na base da coluna, foram colocados aproximadamente $1,9 \pm 5,0 \cdot 10^{-4}$ g de esferas de vidro ($d = 3$ mm), com objetivo de distribuir o fluxo de maneira uniforme no leito. Em seguida, adicionou-se uma pequena quantidade de lã de vidro, que serviu como suporte para o carvão. Preencheu-se a coluna com água Milli-Q, e então foi adicionado o adsorvente cuidadosamente, de forma a evitar bolhas no leito e criar regiões de escoamento bifásico. Iniciou-se a passagem de

água Milli-Q por aproximadamente uma hora, para que os gases contidos no interior dos poros do adsorvente fossem removidos. O empacotamento da coluna foi finalizado de maneira análogo ao início da coluna, conforme pode ser visualizado na Figura 11.



FIGURA 11. EMPACOTAMENTO DA COLUNA

3.2.6 Testes Preliminares de Dessorção

O álcool etílico foi escolhido como solvente devido sua baixa toxicidade em alimentos, e devido ao seu caráter polar. A estrutura do carvão é essencialmente apolar, o anel aromático do álcool fenilético confere caráter apolar ao componente e o radical hidroxil confere polaridade. Desta forma, com o intuito de investigar o comportamento do aroma frente a um componente polar foi escolhido o álcool etílico como dessorvente.

Nos testes preliminares de dessorção, as amostras foram adsorvidas conforme a metodologia das isotermas de adsorção, variando apenas a concentração inicial de álcool fenilético de 200 mg L^{-1} para 800 mg L^{-1} . Após a

adsorção as amostras foram filtradas e a concentração remanescente do adsorvato foi quantificada. O adsorvente contendo o álcool fenilético foi dessorvido utilizando uma razão de $0,3 \text{ g}_{\text{adsorvente}} / 20 \text{ mL}$ de álcool etílico (Sigma Aldrich, Pureza > 99,5%), sob agitação constante de 100 rpm a 20°C durante 12 horas. Em seguida, o solvente foi evaporado a 20°C sob agitação de 50 rpm. O adsorvato dessorvido foi quantificado em HPLC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA CROMATOGRÁFICA

Os parâmetros avaliados foram: linearidade, precisão, limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ).

4.1.1 Linearidade

A Figura 12 apresenta uma curva de calibração com pontos de baixas concentrações (de 0,1 mg L⁻¹ a 1 mg L⁻¹). Para a faixa de concentração de 1 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ as amostras foram diluídas, devido a não linearidade da curva em concentrações elevadas. A Tabela 5 descreve os parâmetros obtidos por meio da regressão linear.

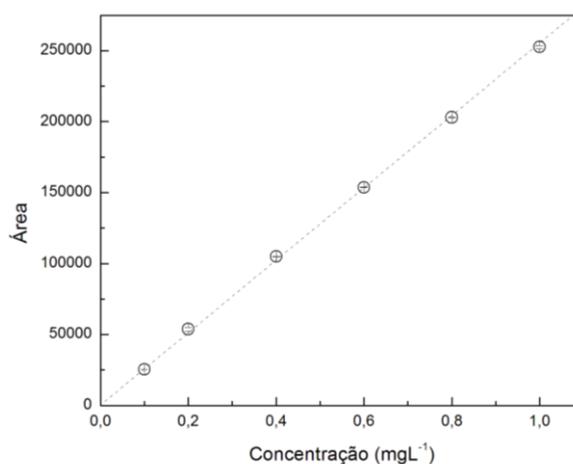


FIGURA 12. CURVA DE CALIBRAÇÃO CORRESPONDENTE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,1 A 1 mg L⁻¹ DE ÁLCOOL FENILETÍLICO.

TABELA 5 – PARÂMETROS OBTIDOS POR MEIO DA REGRESSÃO LINEAR

Curvas	A	Erro (A)	B	Erro (B)	R ²
0,1 a 1 mg L ⁻¹	2683	813	250799	2139	0,99

R² = Coeficiente de Correlação

A linearidade do método foi determinada a partir de dados referentes à curva de calibração. O cálculo da regressão linear, usando o método de mínimos quadrados forneceu a equação da reta ($Y = A + BX$), onde X é a concentração do analito na matriz e Y a área do pico. BRASIL (2003) recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99.

4.1.2 Precisão

A precisão do método foi verificada por meio do Coeficiente de Variação (CV), (Equação 15), e avaliada pelo intervalo de confiança da média (ICM) ao nível de 95% (Equação 16).

$$C.V = \frac{DP}{CMD} \cdot 100 \quad (15)$$

$$ICM = \bar{X} \pm t_{n-1} \cdot \frac{S_{medida}}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

Em que, DP é o desvio padrão, e CMD = é a concentração média determinada, \bar{X} é a concentração média, t distribuição de *Student*, ao nível de 95% de confiança, e n é o número de medidas (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010).

A Tabela 6 apresenta o resultado das 10 injeções de cada concentração avaliada e os resultados estatísticos das mesmas. As concentrações foram escolhidas de forma a representar a faixa de concentração utilizada nos ensaios.

TABELA 6– COEFICIENTE DE VARIAÇÃO E INTERVALO DE CONFIANÇA DA MÉDIA

Concentração	CV	ICM
1 mg L ⁻¹	0,07%	ICM = 1,020 ± 0,002
10 mg L ⁻¹	0,09%	ICM = 9,91 ± 0,02
90 mg L ⁻¹	0,05%	ICM = 93,6 ± 0,1

De acordo com BRASIL (2003), para certificar a precisão do método, o coeficiente de variação (CV) não deve ser superior a 5%. O coeficiente de correlação do presente estudo apresentou valores inferiores a 1%, bem como uma baixa propagação de erros no intervalo de confiança da média ao nível de 95% de significância.

4.1.3 Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ)

A determinação do Limite de Detecção foi calculada conforme a Equação 17, o qual considera que a “menor concentração aceitável” é aquela para a qual um grau aceitável de incerteza pode ser alcançado. Para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o Limite de Quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica (INMETRO, 2010).

$$LOD = 0 + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot s \quad (17)$$

Em que, t é a distribuição de Student, ao nível de 95% de confiança e s é o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra, com adição.

O método desenvolvido apresentou LOD de 0,08 mg L⁻¹ e o LOQ de 0,1 mg L⁻¹ o qual foi considerado como a concentração mais baixa da curva analítica, após ter sido testado com amostras independentes e confirmado a tendência e precisão satisfatórias.

Os resultados obtidos comprovam a confiabilidade das análises analíticas que foram realizadas neste trabalho.

4.2 ESCOLHA DO ADSORVENTE

Os dados foram analisados segundo um delineamento inteiramente casualizado com três repetições. Os adsorventes estudados foram avaliados de acordo com a concentração remanescente do álcool feniletílico em solução, após o processo de adsorção, conforme descrito na seção 3.2.2 (30°C e 150 rpm durante 48 horas). A Tabela 7 apresenta os resultados da avaliação dos adsorventes.

TABELA 7- CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DO ÁLCOOL FENILETÍLICO EM SOLUÇÃO APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO (C_0 : 800 mg L⁻¹)

Adsorventes	Concentração remanescente (mg L ⁻¹)
Zeólita	7,87
Carvão ativado 2	5,25
Carvão ativado 4	3,59
Carvão ativado 3	2,80
Carvão ativado 6	2,32
Carvão ativado 1	1,79

A fim de avaliar estatisticamente o desempenho dos adsorventes foi utilizado a Análise de Variância (ANOVA). Os resultados obtidos (Tabela 7) foram avaliados ao nível de 95% de confiança (Tabela 8).

TABELA 8 - VALORES OBTIDOS PELA ANOVA AO NÍVEL DE 95% DE SIGNIFICÂNCIA

Fonte de Variação	SQ	GL	QMR	F	P-valor
Entre Grupos	77,37	5	15,47	261,20	P<0,0001
Dentro dos Grupos	0,71	12	0,06		
Total	78,08	17			

SQM=Soma dos Quadrados

GL= Graus de Liberdade

QMR= Quadrado Médio do Resíduo

A análise de variância indicou que os tratamentos (adsorventes) foram estatisticamente diferentes entre si, ao nível de 95% de significância, o que comprova que o tipo de adsorvente influencia diretamente no processo de adsorção. As médias são consideradas estatisticamente diferentes quando o valor de “P” é menor do que o nível de significância, ($p < 0,05$), rejeitando-se assim a hipótese de igualdade.

O critério para análise é que quanto maior a aleatoriedade dos pontos do gráfico maior é o índice de homocedasticidade. Na Figura 13 verificou-se a homogeneidade da variância dos resíduos (homocedasticidade), requisito para a ANOVA.

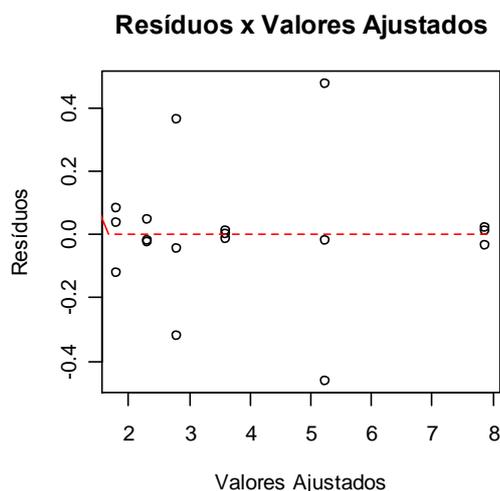


FIGURA 13 - GRÁFICO DE RESÍDUOS X VALORES AJUSTADOS

Entretanto, a ANOVA mostra apenas que existem diferenças significativas entre as médias, mas não informa se todas as médias são diferentes entre si, ou quais são diferentes. Para verificar quais amostras são diferentes foi realizado o

“Teste de Tukey”, ao nível de 95% de confiança. Os resultados estão expressos na Tabela 9.

TABELA 9 – RESULTADOS DO TESTE DE TUKEY NA COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS

Adsorventes	Concentração final (mg L ⁻¹)	
Zeólita	7,87	A
Calgon 2	5,25	B
Calgon 4	3,59	C
Calgon 3	2,80	D
Carbomafra	2,32	E D
Calgon 1	1,79	E

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de 95% de probabilidade.

O Teste de Tukey revelou que a concentração remanescente nos adsorventes Calgon 1 (E) e Carbomafra (E) após a adsorção foram estatisticamente iguais entre si (letras iguais) e inferiores aos demais adsorventes avaliados, ou seja, quanto menor a concentração final, maior o percentual de remoção.

Com base nestes resultados o adsorvente selecionado para o presente trabalho foi o carvão ativado CARBOMAFRA[®], devido a sua maior disponibilidade.

4.2.1 Especificações do carvão ativado escolhido

O adsorvente CARBOMAFRA[®] n°119, é um carvão ativado granulado de origem vegetal, de primeira calcinação, obtido pelo processo físico de ativação. É produzido a partir de casca de coco, dotado de elevada dureza e densidade, facilitando processos que necessitam de regenerações sucessivas. É desenvolvido para operar em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos (CARBOMAFRA, 2008). As especificações do material estão descritas na Tabela 10.

TABELA 10. ESPECIFICAÇÕES DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA® 119

Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	máx. 10
Densidade Aparente (g cm ³ , ASTM D 2854/70)	0,50 ± 0,05
Granulometria (Nominal, ASTM D 2862/70) (Mesh)	12- 25
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	mín. 90
pH	alcalino
Carbono Fixo	min. 80%
Coefficiente de Uniformidade (mm)	Menor ou igual que 1,5

FONTE: Boletim Técnico Carvão ativado 119 granulado, CARBOMAFRA, 2008

Ferreira (2009) realizou ensaios para a caracterização do carvão ativado CARBOMAFRA® 119 (12 - 25). A análise granulométrica foi realizada segundo a norma da NBR-7181. Os resultados indicaram que o tamanho efetivo ou d_{10} dos adsorventes é de 0,67 mm e o coeficiente de uniformidade 1,75. Para a obtenção da massa específica do material foi aplicada a norma NBR-6508, no qual o valor obtido foi de $1,85 \pm 0,02$ g cm⁻³, já a massa específica das partículas (mp) encontrada foi de 0,81 g cm⁻³ e a porosidade interna de 57%.

4.2.2 Caracterização do adsorvente por MEV

A morfologia do adsorvente Carbomafra® 119 foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado nas Figuras 14 e 15.

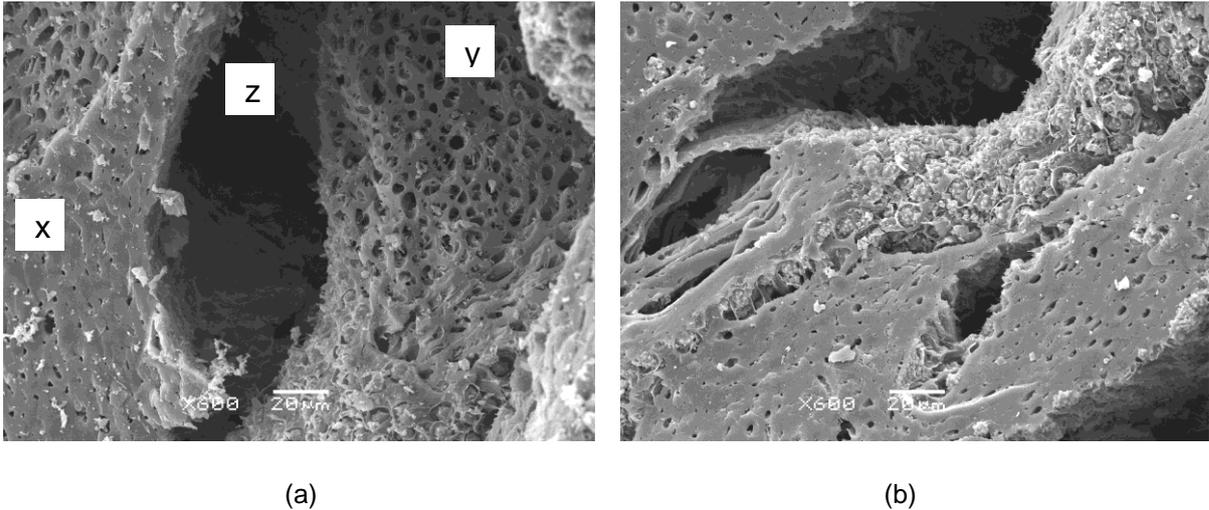


FIGURA 14 – MEV DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA® 119 (12-25): (a) ANTES DA ADSORÇÃO, (b) APÓS A ADSORÇÃO. AUMENTO DE 600 VEZES

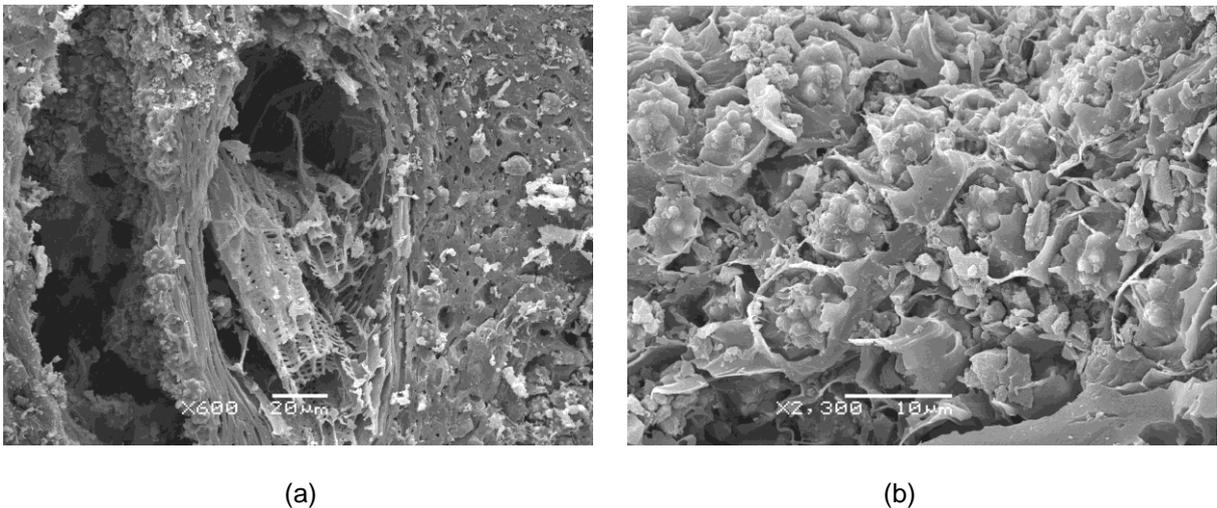


FIGURA 15 – MEV DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA® 119 (12-25): (a) ESTRUTURA VEGETAL (600 VEZES), (b) PRESENÇA DE SÍLICA APÓS O PROCESSO DE ATIVAÇÃO (2300 VEZES)

Na Figura 14, com um aumento de 600 vezes o tamanho original da amostra, observa-se a micrografia do adsorvente de casca de coco antes da adsorção e após a adsorção. Verifica-se na figura (a) uma estrutura altamente porosa, bem definida, irregular, com a presença de microporos (x), de mesoporos (y) e um macroporo (z).

Na figura (b), está ilustrada a estrutura do adsorvente após a adsorção, verifica-se que não houve mudanças estruturais no adsorvente. Os resultados obtidos pela micrografia são indicativos que a adsorção possa estar ocorrendo no interior dos poros e não na superfície do adsorvente. Outra hipótese é a de que o

adsorvato tenha sofrido dessorção durante a preparação das micrografias, devido as altas temperaturas requeridas pela técnica.

Zuim (2010) observou o mesmo comportamento quando caracterizou o adsorvente obtido de casca de coco após o processo de adsorção dos aromas benzaldeído e ácido acético no adsorvente.

A Figura 15 (a) apresenta no centro do macroporo uma estrutura fibrosa vegetal, em que não foi obtido o processo completo de carbonização da amostra durante a produção de carvão ativado. À esquerda da mesma figura observa-se a presença de corpos globulares pontiagudos, podendo ser melhor visualizado na Figura 15 (b).

Segundo Valência (2007), esses corpos globulares são resíduos de sílica, comprovado pelo espectro na região com predominância desse componente. A sílica é o resíduo predominante da produção de carvão, produto da natureza da casca de coco, as quais ficam expostas após o processo de ativação. Isto pode afetar a eficiência da adsorção quando em quantidade elevadas, devido a obstrução dos poros.

4.2.3 Caracterização do adsorvente pelo método BET e BJH

A Figura 16 representa a isoterma de adsorção e dessorção do nitrogênio a 77,4 K do carvão ativado Carbomafra[®]. A Tabela 11 apresenta os parâmetros texturais obtidos da caracterização do adsorvente pelo método BET e BJH.

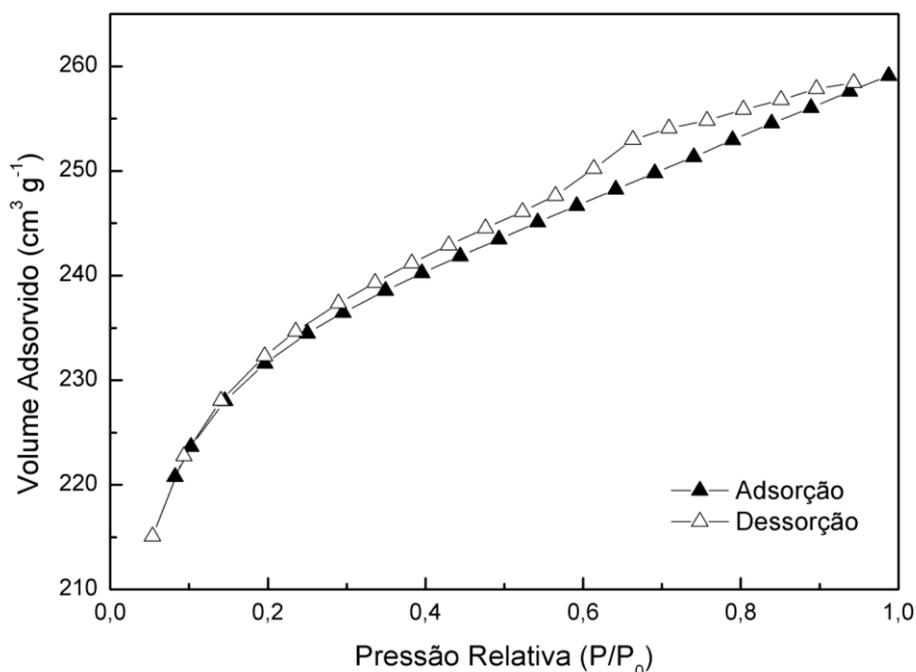


FIGURA 16. ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO EM CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA © 119 (12-25)

A isoterma de adsorção/dessorção do N₂ indicou elevada adsorção a baixas pressões, evidenciando a formação de microporos. O comportamento da isoterma obtida é típico da Isoterma reversível do Tipo I (IUPAC, 1985). Este tipo de curva geralmente é associado a sólidos microporosos.

TABELA 11. RESULTADO DOS PARÂMETROS AVALIADOS PELO MÉTODO BET E BJH DO CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA© 119 (12-25)

Área Superficial BET	720,7 m ² g ⁻¹
Área dos Microporos	663,3 m ² g ⁻¹
Área dos Mesoporos	155 m ² g ⁻¹
Diâmetro Médio dos Poros	22,9 Å
Volume Total dos Poros	0,401 cm ³ g ⁻¹
Volume dos Microporos	0,347 cm ³ g ⁻¹
Volume dos Mesoporos	0,105 cm ³ g ⁻¹

O carvão ativado Carbomafra[®] apresentou elevada área superficial de $720 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e predominância de microporos ($663,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), confirmando a tendência da curva de adsorção/dessorção (Figura 16).

Os dados apresentados na Tabela 11 indicam que os microporos apresentam poros de baixo volume e área extensa, propiciando uma grande área disponível para adsorção com pequenas zonas de estagnação.

4.2.4 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Devido ao caráter anfótero da superfície do carvão ativado, os grupos funcionais ácido e/ou básicos e as propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo valor de pH de equilíbrio com a fase líquida. Para carbonos anfóteros típicos, a superfície é de carga positiva em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ e de carga negativa em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$.

A Figura 17 ilustra o gráfico de determinação do ponto de carga zero do carvão ativado Carbomafra.

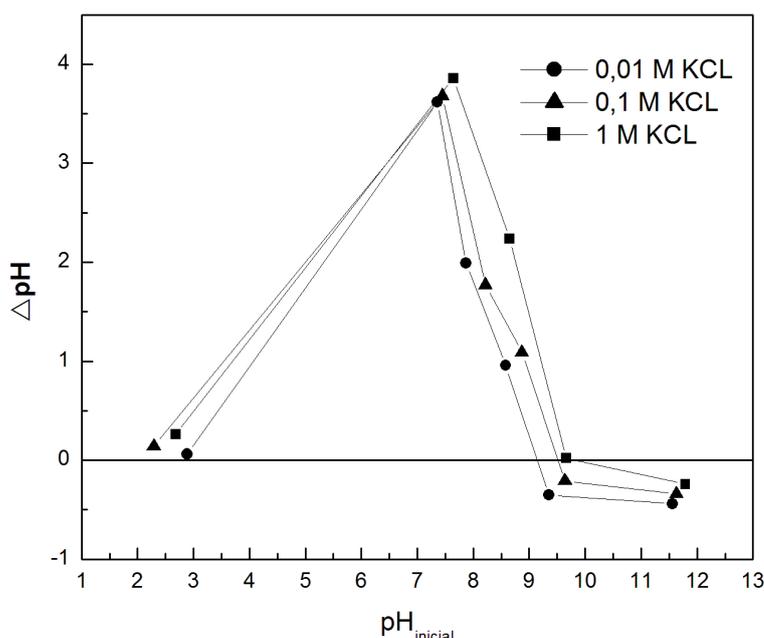


FIGURA 17. ΔpH EM FUNÇÃO DO PH INICIAL DO CARVÃO ATIVADO

Os resultados obtidos em todas as concentrações de KCl utilizadas indicam que para o carvão ativado utilizado, o ponto de carga zero é de aproximadamente 9,5. Portanto pode-se assegurar uma ampla faixa de pH (2,0 - 9,5) na qual a superfície dos sítios ativos do adsorvente apresenta cargas positivas. O pH de todas as amostras ficou abaixo de 9,0, indicando o favorecimento da adsorção de cargas negativas.

Segundo Abia e Usuquo (2006) existe uma relação entre o ponto de carga zero (pH_{pcz}) e a capacidade de adsorção de um adsorvente. A adsorção de cargas positivas em qualquer adsorvente será favorecida para operações a valores de pH maiores que o do pH_{pcz} , enquanto que a adsorção de cargas negativas será favorecida para operação abaixo do pH_{pcz} .

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO

4.3.1 Efeito do tempo de contato

Os ensaios do tempo de equilíbrio foram realizados a 30°C ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$), em uma solução de concentração inicial de álcool feniletílico de 200 mg L^{-1} . A Figura 18 e a Tabela 12 apresentam a variação da porcentagem de remoção de álcool feniletílico em função do tempo de contato e a concentração remanescente do aroma após a adsorção.

TABELA 12 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO.

Tempo (min)	Concentração final (mg L ⁻¹)	Porcentagem Remoção
10	35,52 ± 0,06	64,48%
20	9,56 ± 0,06	90,44%
30	3,76 ± 0,06	96,24%
60	1,08 ± 0,06	98,92%
90	0,75 ± 0,06	99,25%
120	0,47 ± 0,06	99,52%
180	0,38 ± 0,06	99,62%
240	0,37 ± 0,06	99,63%
300	0,30 ± 0,06	99,70%
360	0,30 ± 0,06	99,70%
420	0,30 ± 0,06	99,70%
480	0,28 ± 0,06	99,72%

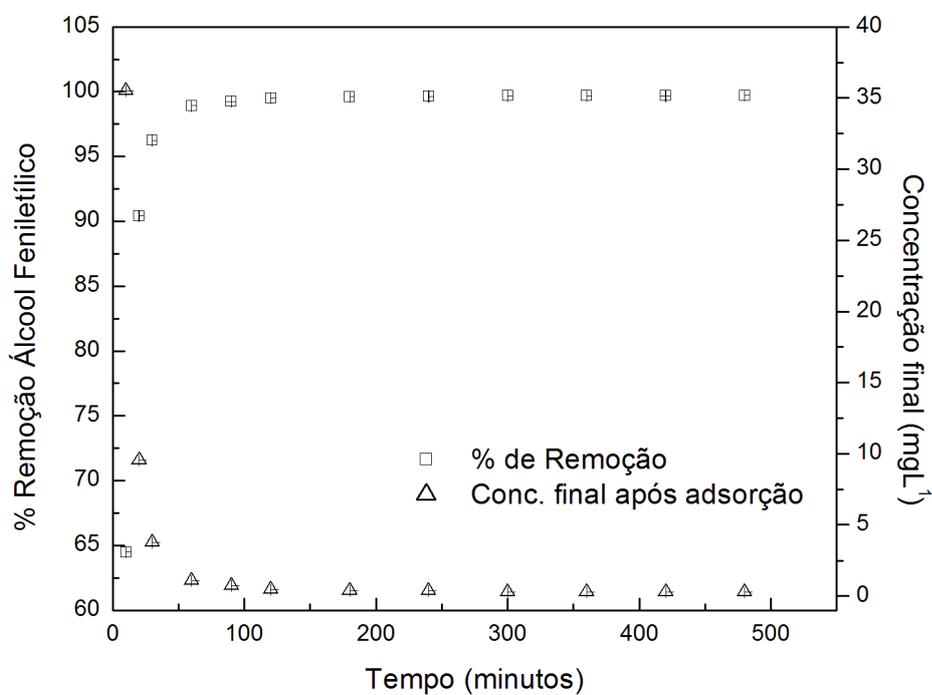


FIGURA 18 - PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE ÁLCOOL FENILETÍLICO E CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE APÓS A ADSORÇÃO A 30°C.

Observa-se que já nos primeiros 20 min, a concentração de álcool fenilético decresceu de 200 mg L^{-1} para $9,56 \text{ mg L}^{-1}$ com um percentual de remoção de aproximadamente 90,44%. Para que o sistema atingisse o equilíbrio foi necessário um tempo de contato de aproximadamente 90 minutos. Neste intervalo de tempo, a quantidade de álcool fenilético adsorvido foi de 99,25%. Após esse período a concentração do adsorvato na fase líquida apresentou variação pouco significativa.

Inicialmente uma grande quantidade de sítios adsorventes estão disponíveis para a adsorção, desta forma, a taxa de adsorção inicial é muito rápida bem como o acúmulo de adsorvato sobre a superfície do carvão ativado. Segundo Mall *et al.*, (2006), os sítios adsorventes restantes são difíceis de serem ocupados devido à força de repulsão entre as moléculas na superfície sólida e na fase líquida, além da dificuldade das moléculas do adsorvato se difundirem internamente no interior dos poros.

Resultados semelhantes foram obtidos por Zuim *et al.*, (2010) no estudo da remoção do benzaldeído, por Silva *et al.*, (2004) no estudo da remoção de corante laranja ácido 7 (AO7) e por Wasewar *et al.*, (2009) na remoção de Zn(II).

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o equilíbrio foi alcançado em um regime pseudo-estacionário de 90 minutos. Entretanto optou-se por realizar os ensaios das isotermas em bateladas de 12 horas, visando garantir que o equilíbrio fosse atingido e a fim de facilitar o cronograma de execução dos experimentos.

4.3.2. Modelagem Cinética

A modelagem cinética dos dados experimentais utilizando-se os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem de Lagergren é apresentado na Figura 19. Na Tabela 13 é possível observar os parâmetros e os coeficientes de regressão dos modelos.

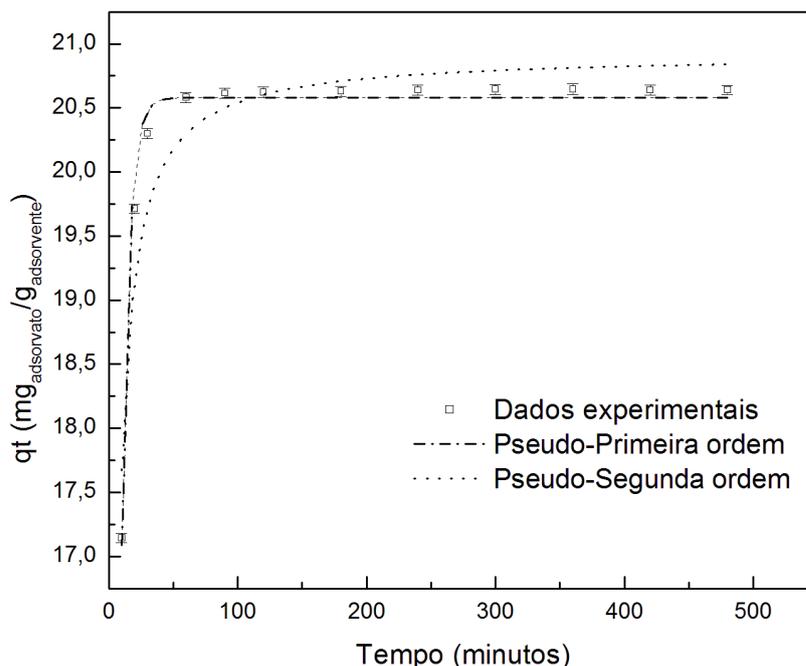


FIGURA 19 - MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA A ADSORÇÃO DE ÁLCOOL FENILETÍLICO A 30°C COM CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA

TABELA 13 – PARÂMETROS AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS

Modelos	Parâmetros	
Pseudo-Primeira Ordem	$q_{eq, \text{ exper.}} (\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1})$	$20,58 \pm 0,05$
	$q_{eq, \text{ calc.}} (\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1})$	20,58
	$\Delta q_i (\%)$	0,47
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$0,2 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$
	R^2_1	0,98
Pseudo- Segunda Ordem	$q_{eq, \text{ exper.}} (\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1})$	$20,92 \pm 0,12$
	$q_{eq, \text{ calc.}} (\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1})$	20,86
	$\Delta q_i (\%)$	1,26
	$K_2 (\text{g} (\text{mg min})^{-1})$	$0,026 \pm 0,003$
	R^2_2	0,96

A avaliação dos modelos foi realizada por meio da comparação entre os coeficientes de correlação (R^2_1 , R^2_2 e R^2_3) e pelo erro associado aos parâmetros. Em relação ao coeficiente de correlação, os resultados obtidos indicaram que o modelo

de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais cinéticos, no qual se obteve o maior valor de coeficiente de correlação, ($R^2_2 = 0,98$).

Em ambos os modelos de Lagergren, os valores de $q_{e,calc}$ apresentaram boa concordância com o q_e obtido experimentalmente.

Segundo Choi *et al.*, (2007), por meio dos estudos de modelagem é possível comprovar que existem diferentes fases na cinética de adsorção em fase aquosa. O primeiro estágio da curva representa um rápido decréscimo na concentração da fase aquosa devido a adsorção instantânea na superfície externa do adsorvente. A adsorção na segunda etapa ocorre lentamente como resultado da limitação pela difusão intrapartícula. No terceiro estágio, a concentração na fase sólida e líquida estão próximas do equilíbrio. O segundo e o terceiro estágio são limitados por vários fatores como as características do adsorvente e a concentração do adsorvato. Na maioria dos sistemas, a primeira etapa da adsorção ocorre em tempos inferiores a 1 hora, independente da concentração inicial.

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO

Nas Figuras 20, 21 e 22 estão apresentados os dados experimentais das isotermas para as temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C, respectivamente.

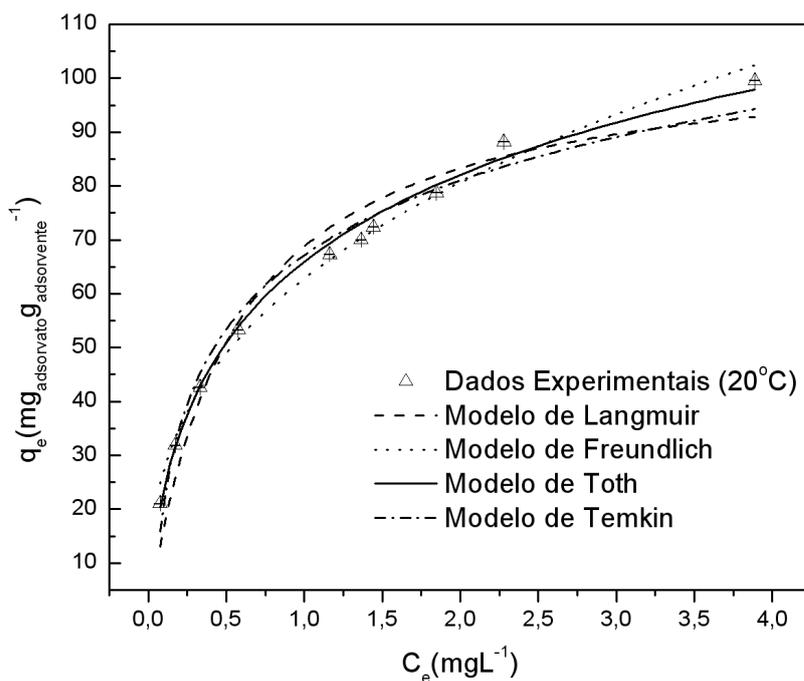


FIGURA 20 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO. T = 20°C, t = 12 h, 150 rpm

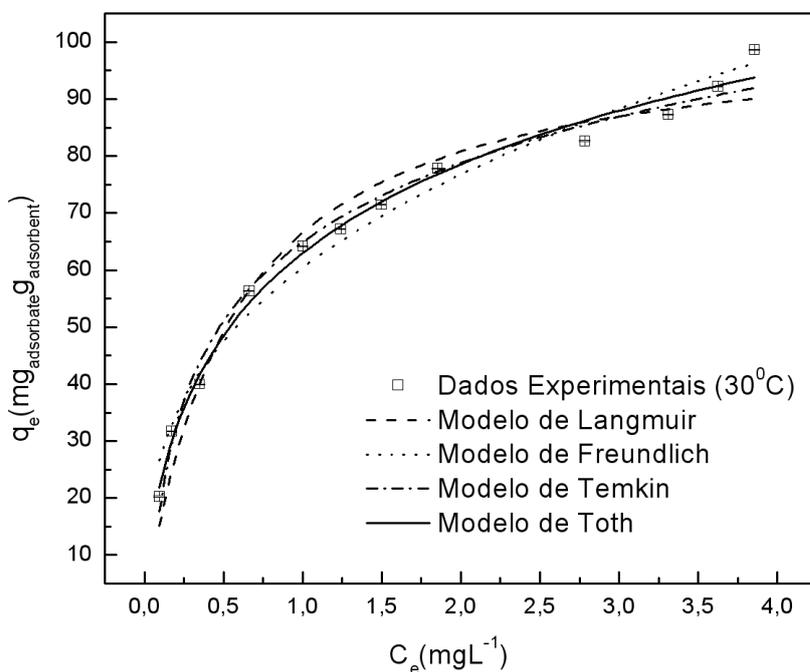


FIGURA 21 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO. T = 30°C, t = 12 h, 150 rpm

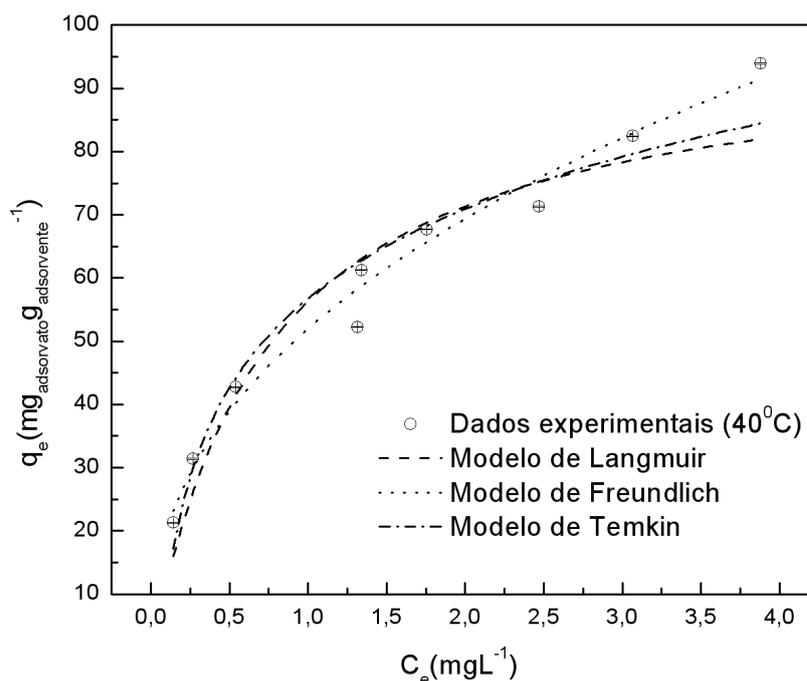


FIGURA 22 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ÁLCOOL FENILETÍLICO. T = 40°C, t = 12 h, 150 rpm

A análise dos dados experimentais das isotermas indica que a quantidade máxima adsorvida foi de $99 \text{ mg}_{\text{adsorvato}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$, $98 \text{ mg}_{\text{adsorvato}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ e $93 \text{ mg}_{\text{adsorvato}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ para as temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C, respectivamente. Foi possível verificar que a quantidade adsorvida nestas três temperaturas foi similar, indicando que a temperatura tem pouca influência sobre o processo, nas condições analisadas.

Neste estudo foram avaliados as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Toth. Na Tabela 14, estão apresentados os parâmetros das isotermas ajustadas aos dados experimentais.

TABELA 14 – PARÂMETROS DOS MODELOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isoterma	Parâmetro	Temperatura		
		20°C	30°C	40°C
Langmuir	q_{\max} ($\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$)	$103,6 \pm 6,0$	$102,7 \pm 3,9$	$97,3 \pm 8,7$
	K_L (L mg^{-1})	$1,96 \pm 0,38$	$1,84 \pm 0,26$	$1,37 \pm 0,40$
	R^2_L	0,96	0,97	0,90
	SQE	30,90	21,04	92,05
Freundlich	K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	$62,9 \pm 0,8$	$60,4 \pm 1,2$	$51,9 \pm 1,4$
	n	$2,75 \pm 0,10$	$2,89 \pm 0,16$	$2,40 \pm 0,15$
	R^2_F	0,99	0,98	0,98
	SQE	5,30	13,12	11,92
Temkin	K_t (L g^{-1})	$29,25 \pm 5,07$	$25,66 \pm 3,33$	$16,68 \pm 3,54$
	B	$19,91 \pm 1,03$	$20,01 \pm 0,74$	$20,62 \pm 1,43$
	R^2_{TE}	0,98	0,99	0,97
	SQE	5,86	2,66	20,69
Toth	q_{TO} (mg g^{-1})	$536,0 \pm 347,6$	$206,2 \pm 75,8$	--
	b_T (mg L^{-1})	$16,08 \pm 13,54$	$5,82 \pm 3,51$	--
	D	$0,21 \pm 0,06$	$0,36 \pm 0,11$	--
	R^2_{TOT}	0,99	0,99	--
	SQE	2,30	6,74	--

Ao analisar os parâmetros obtidos pela isoterma de Langmuir observa-se que o q_{\max} calculado pelo modelo nas três temperaturas foi muito próximo à quantidade máxima adsorvida obtida pelos dados experimentais. A constante K_L indicou a grande afinidade do álcool feniletílico pelo adsorvente.

A isoterma de Freundlich contém incorporado ao seu modelo, o parâmetro n que verifica a heterogeneidade energética dos sítios adsorventes, ou seja, quanto mais próximo de zero estiver o valor de $1/n$ mais energeticamente heterogênea é a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; McCABE *et al.*, 1993). Este

comportamento foi verificado nas três temperaturas estudadas, com valores de $1/n$ de 0,36, 0,35 e 0,42 para 20°C, 30°C e 40 °C respectivamente.

O modelo de Freundlich representou bem os sistemas estudados, porque a saturação do adsorvente não foi alcançada, o que pode explicar o baixo ajuste da isoterma de Langmuir.

O modelo de Temkin se ajustou bem aos dados experimentais, indicando que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente devido às interações existentes (KUMAR *et al.*, 2010).

O parâmetro D presente na isoterma de Toth relaciona a distribuição energética na superfície do adsorvente (XIAOOU *et al.*, 2010). O valor encontrado de D para todas as temperaturas investigadas, tendeu a 0, o que comprova a não homogeneidade da superfície do adsorvente, confirmando o baixo ajuste da isoterma de Langmuir.

A isoterma de Toth forneceu um alto valor de correlação ($R^2 > 0,99$), entretanto, o erro associado aos parâmetros deste modelo foi superior em comparação ao modelo de Freundlich. Especificamente para a temperatura de 40°C, o erro dos parâmetros foram maiores que o valor encontrado para o parâmetro do modelo, e, portanto, sem confiabilidade de uso.

4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO – PROCESSOS CONTÍNUOS

O desempenho da coluna de adsorção é descrita por meio das curvas de ruptura ou “breakthrough curve”. As curvas foram avaliadas segundo a influência da concentração inicial de adsorvato, da vazão de alimentação e da altura do leito adsorvente.

4.5.1 Efeito da Concentração Inicial de Álcool Fenilético

Neste ensaio foi avaliada a influência da concentração inicial, mantendo-se constante a vazão de alimentação e altura do leito.

Um aumento na concentração inicial de álcool fenilético de $222,08 \text{ mg L}^{-1}$ para $723,15 \text{ mg L}^{-1}$ ou $820,88 \text{ mg L}^{-1}$ afeta significativamente a curva de ruptura como pode ser observado na Figura 23.

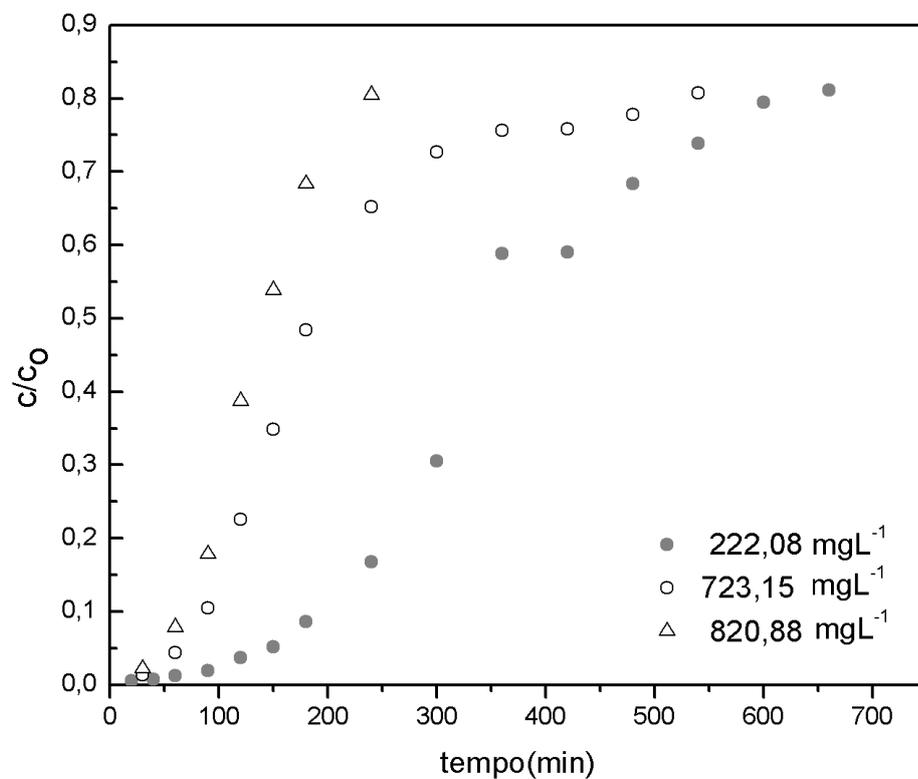


FIGURA 23. CURVA DE RUPTURA, EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL OBTIDA EM ENSAIO A 30°C

Os parâmetros operacionais (tempo de ruptura, concentração de ruptura e tempo de exaustão) e a capacidade de adsorção do leito estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 15- DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA CURVA DE RUPTURA

C_0 (mg L ⁻¹)	Q (mL min ⁻¹)	t_{Bp} (min)	t_E (min)	q_{total} (mg g ⁻¹)
222,08 ± 0,06		150	619	207,70
723,15 ± 0,06	6,61 ± 0,21	63	540	330,13
820,88 ± 0,06		58	240	246,43

Q: vazão de alimentação; t_{Bp} : tempo de ruptura (quando $C_f = 5\%$ de C_0); C_r : concentração no tempo de ruptura e t_F : tempo de saturação do leito, adotado como $C/C_0 = 0,8$. Altura do leito = 11 cm.

Segundo McCabe *et al.*, (1993), o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5 a 10% da solução inicial. Observa-se que com o aumento da concentração inicial de adsorvato, o tempo de ruptura decresceu, da mesma forma que diminui o tempo de saturação da coluna. Os resultados obtidos mostraram que uma mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação do sistema, uma vez que um maior gradiente de concentração favorece o processo de transferência de massa. Comportamento semelhante foi verificado por Uddin *et al.*, (2009).

Observou-se que na concentração inicial de 222,08 mg L⁻¹, o tempo de exaustão ($t_e = 80\%C_0$) do leito é maior, isso porque a saturação dos sítios adsorventes ocorre de forma gradual e lenta, quando comparado com as demais concentrações iniciais avaliadas.

Como esperado, um aumento na concentração inicial de álcool fenilético de 222,08 mg L⁻¹ para 820,88 mg L⁻¹ acarretou em um aumento na quantidade total removida de 207,70 mg g⁻¹ para 246,43 mg g⁻¹. Verificou-se que o q_{total} referente a C_0 de 820,88 mg L⁻¹ diminuiu em relação ao da concentração inicial de 723,15 mg L⁻¹. Isto pode ter principalmente por o sistema não ter atingido a saturação, ou seja, $C/C_0 = 1$.

Na concentração de 820,88 mg L⁻¹ a saturação do leito ocorre rapidamente (240 minutos) e parte do adsorvato deixa a coluna sem ser adsorvido. Em concentrações elevadas, a curva de ruptura acentuada indica uma reduzida zona de transferência de massa.

A concentração inicial do aroma neste trabalho não é considerado um parâmetro ajustável, porque o mesmo depende da concentração inicial de álcool fenilético presente no extrato de café. A influência da concentração inicial foi avaliada para prever o comportamento da curva de ruptura frente à variação deste

parâmetro. Em sistemas reais a concentração de aroma a ser recuperada nos processos industriais é inferior a este valor.

O modelo de Thomas é um dos modelos geralmente mais utilizados para descrever o comportamento do processo de adsorção em colunas de leito fixo. O modelo relaciona a concentração adimensional (c/c_0) com o volume de solução tratada e o tempo de operação. Na Tabela 16 estão listados os parâmetros obtidos do ajuste do modelo de Thomas para as três concentrações investigadas, e na Figura 24 está ilustrado o modelo de Thomas para as concentrações iniciais estudadas.

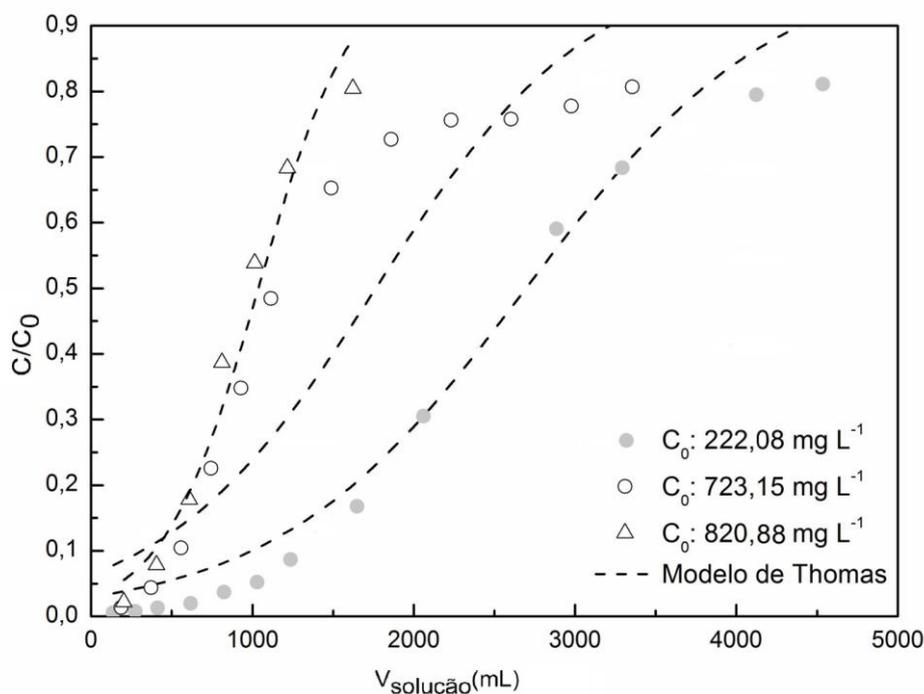


FIGURA 24 – MODELO DE THOMAS AJUSTADO A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE 222,08 mg L⁻¹, 723,15 mg L⁻¹ e 820,88 mg L⁻¹

TABELA 16 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE THOMAS (EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL).

C_0 (mg L ⁻¹)	k_{TH} (mL(mg min) ⁻¹)	q_{TH} (mg g ⁻¹)	R^2
222,08 ± 0,06	0,040±0,005	199,5 ± 6,7	0,96
723,15 ± 0,06	0,013±0,002	400,2 ± 5,4	0,88
820,88 ±0,06	0,028±0,003	279,6 ± 9,5	0,97

O modelo de Thomas seguiu a tendência dos dados experimentais, entretanto na concentração inicial de 222,08 mg L⁻¹ não conseguiu representar o comportamento dos dados experimentais abaixo do ponto de ruptura. Na concentração intermediária, o modelo de Thomas não foi adequado para representar o sistema, provavelmente porque o sistema avaliado não atingiu o equilíbrio. Os desvios obtidos entre o quantidade removida experimentalmente (q_{total}) e a quantidade removida calculada pelo modelo (q_{TH}) foram 3,9%, 21,2% e 13,2%, para as concentrações iniciais de 222,08 mg L⁻¹, 723,15 mg L⁻¹ e 820,88 mg L⁻¹, respectivamente.

A constante k_{TH} diminuiu com o aumento da concentração inicial de adsorvato, observado principalmente da menor para a maior concentração. Rivas (2006) obteve comportamento semelhante quando avaliou biossorção de cromo em adsorvente produzido a partir de caroço de azeitona.

O modelo de Thomas é regido pela cinética de segunda ordem (MALKOK e NIHOGLU, 2006a), o que pode conduzir a erros, pois a adsorção não é limitada pela cinética, mas sim controlada pela transferência de massa na interface (AKSU e GONEN, 2004). Outra desvantagem do modelo de Thomas é não considerar a difusão externa e interna como etapa limitante do processo (AKSU e GONEN, 2004).

4.5.2 Efeito da Vazão de Alimentação

A influência da vazão sobre a adsorção do álcool feniletílico em carvão ativado foi investigado a 3,45, 6,87 e 11,94 mL min⁻¹ mantendo-se constante a concentração inicial da solução em 206,84 mg L⁻¹ e a altura do leito adsorvente (11 cm ou 3 g). A curva de ruptura experimental é apresentada na Figura 25 e os parâmetros obtidos estão descritos na Tabela 17.

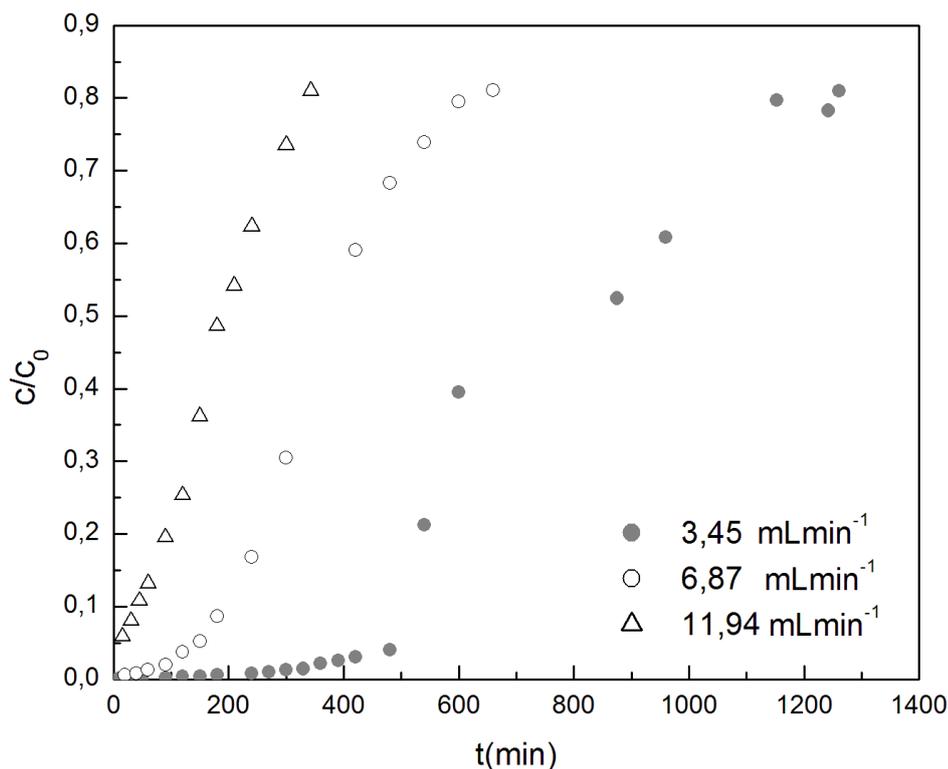


FIGURA 25 – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO NA CURVA DE RUPTURA

TABELA 17 - DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA CURVA DE RUPTURA (EFEITO DA VAZÃO)

C_0 (mg L ⁻¹)	Q (mL min ⁻¹)	t_{Bp} (min)	t_E (min)	q_{total} (mg g ⁻¹)
	3,45 ± 0,03	176	1236	182,06
206,84 ± 4,00	6,87 ± 0,23	150	619	146,14
	11,94 ± 0,08	13	336	132,15

Q: vazão de alimentação; t_{Bp} : tempo de ruptura (quando $C_f = 5\%$ de C_0); C_f : concentração no tempo de ruptura e t_E : tempo de saturação do leito, adotado como $C/C_0 = 0,8$. q_t : massa total adsorvida por massa de adsorvente; Altura do leito = 11 cm.

Observa-se que a curva de ruptura torna-se mais acentuada conforme se aumenta a vazão de alimentação, ocasionando um decréscimo no tempo de ruptura e no tempo de exaustão da coluna. Esse fenômeno pode ser explicado porque em vazões maiores o tempo de permanência do soluto na coluna não é suficiente para a difusão intrapartícula.

A quantidade total removida apresentou um decréscimo de 182,06 mg g⁻¹ para 132,15 mg g⁻¹ da menor para a maior vazão investigada. No sistema em equilíbrio ($C/C_0=1$), o q_{total} não deveria variar com vazão, pois uma variação no fluxo de alimentação afeta apenas a difusão do adsorvato no filme líquido, e não no

adsorvente (KO *et al.*, 2001). Os dados experimentais obtidos não seguiram este comportamento porque a processo foi conduzido até $C/C_0=0,8$, não sendo atingida a saturação do leito adsorvente.

Os parâmetros obtidos pelo modelo de Thomas nas três vazões investigadas estão descritos na Tabela 18, e na Figura 26 está ilustrado o modelo de Thomas ajustado aos dados experimentais.

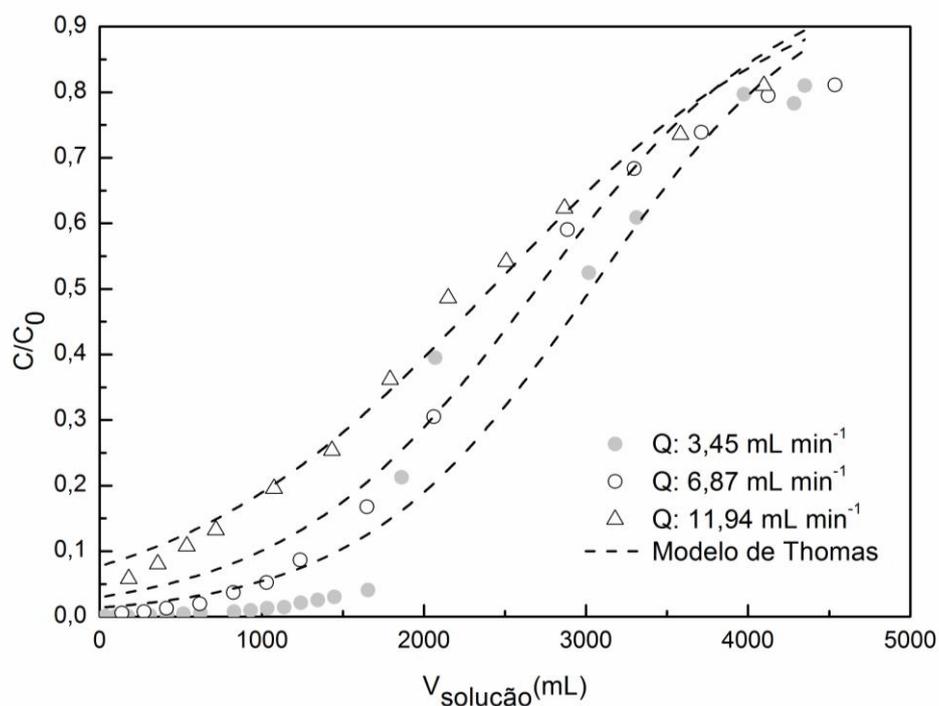


FIGURA 26 - MODELO DE THOMAS AJUSTADO AS VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO DE $3,450 \text{ mL min}^{-1}$, $6,87 \text{ mL min}^{-1}$ e $11,94 \text{ mL min}^{-1}$.

TABELA 18 – PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO MODELO DE THOMAS (EFEITO DA VAZÃO)

$Q \text{ (mL min}^{-1}\text{)}$	$k_{TH} \text{ (mL(mg min)}^{-1}\text{)}$	$q_{TH} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	R^2
$3,45 \pm 0,03$	$0,024 \pm 0,002$	$204,0 \pm 5,7$	0,96
$6,87 \pm 0,23$	$0,040 \pm 0,005$	$199,5 \pm 6,7$	0,96
$11,94 \pm 0,08$	$0,063 \pm 0,003$	$156,6 \pm 3,1$	0,99

Na Figura 26, verifica-se que na vazão de $3,45 \text{ mL min}^{-1}$ o modelo de Thomas não conseguiu descrever os dados experimentais abaixo do ponto de ruptura, mesmo comportamento verificado para a concentração de $222,08 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 24). O melhor ajuste foi obtido para a maior vazão investigada, $11,94 \text{ mL min}^{-1}$.

Observou-se que o valor encontrado para o parâmetro q_{TH} do modelo de Thomas nas três vazões investigadas seguiu a mesma tendência que os valores obtidos experimentalmente, ou seja, um acréscimo na vazão de alimentação ocasiona um decréscimo na quantidade total adsorvida (mg g^{-1}), entretanto os valores obtidos pelo modelo nas três vazões investigadas, foram maiores do que o q_{total} experimental.

Um aumento na vazão de alimentação diminui a resistência na interface do filme líquido e conseqüentemente maiores valores de coeficiente de transferência de massa (k_{TH}) são esperados (KO *et al.*, 2001). Esta tendência é observada na Tabela 18, onde na vazão de $3,45 \text{ mL min}^{-1}$ o coeficiente de transferência foi de $0,024 \text{ (mL(mg min)}^{-1})$ e na vazão de $11,94 \text{ mL min}^{-1}$ de $0,063 \text{ (mL(mg min)}^{-1})$.

O comportamento do coeficiente de transferência de massa ajustado pelo modelo de Thomas frente à variação da vazão volumétrica está apresentado na Figura 27.

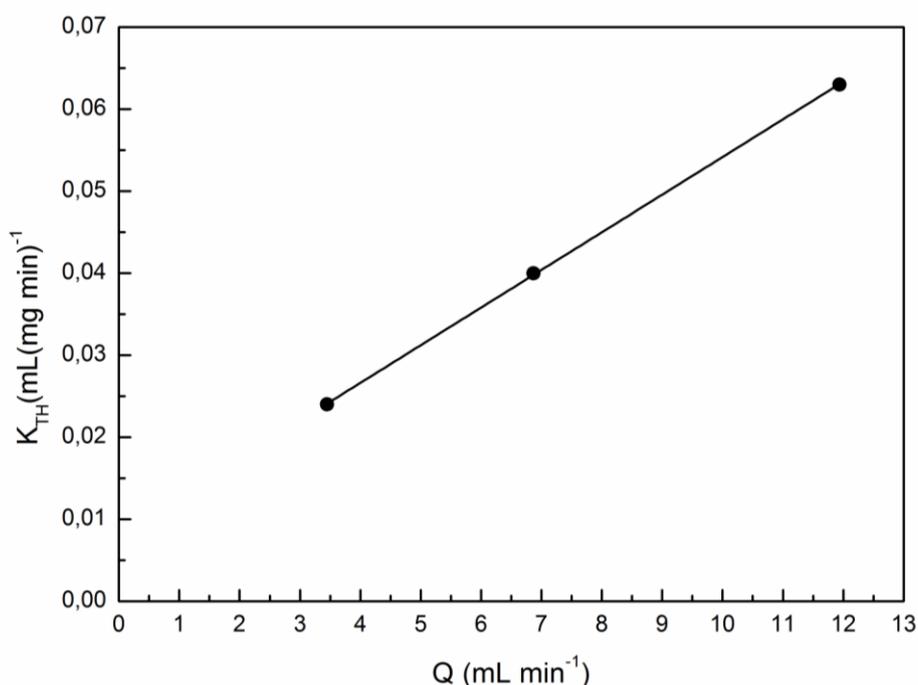


FIGURA 27 – COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM A VAZÃO VOLUMÉTRICA

O gráfico K_{TH} versus Q é importante no projeto de colunas, ao passo que aumenta-se a vazão de alimentação, diminui-se a resistência do filme externo e aumenta-se o coeficiente de transferência de massa. A partir dos valores ajustados

para o coeficiente de transferência de massa do modelo de Thomas, foi observada uma dependência linear do mesmo com a vazão volumétrica.

4.5.3 Efeito da Altura do leito

O acúmulo de álcool feniletílico no interior da coluna de leito fixo é dependente da quantidade de adsorvente no interior da coluna. A Tabela 19 apresenta os dados obtidos da curva de ruptura.

TABELA 19 - DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA CURVA DE RUPTURA

C_0 (mg L ⁻¹)	Altura leito (cm)	Q (mLmin ⁻¹)	t_{Bp} (min)	t_E (min)	q_{total} (mg g ⁻¹)
202,04 ± 0,36	4	3,34 ± 0,11	7	571	199,21
	11		485	1261	182,17

Q: vazão de alimentação; t_{Bp} : tempo de ruptura (quando $C_f = 5\%$ de C_0); C_r : concentração no tempo de ruptura e t_r : tempo de saturação do leito, adotado como $C/C_0: 0,8$.

Verificou-se que o aumento da altura do leito adsorvente de 4 cm para 11cm o resultou em uma zona ampliada de transferência de massa, conforme pode ser observado na Figura 28. Observou-se que a inclinação da curva diminuiu com o aumento da massa de adsorvente, devido ao maior tempo de residência que permite a difusão do álcool feniletílico no adsorvente.

Como esperado a quantidade total adsorvida por massa de adsorvente não foi influenciada pela variação da altura do leito. O mesmo comportamento do efeito da altura foi observado pelos autores Ozturk e Kavak (2005).

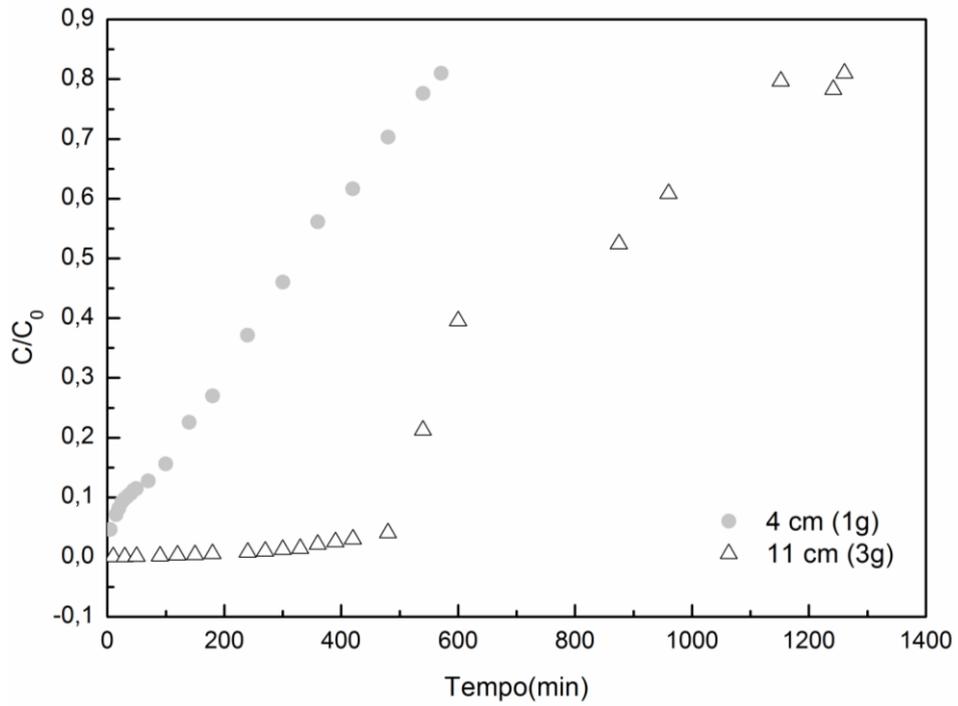


FIGURA 28 - EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA CURVA DE RUPTURA

Na Figura 29 está apresentado o modelo de Thomas para as duas alturas de leito avaliadas, 1 cm e 4 cm.

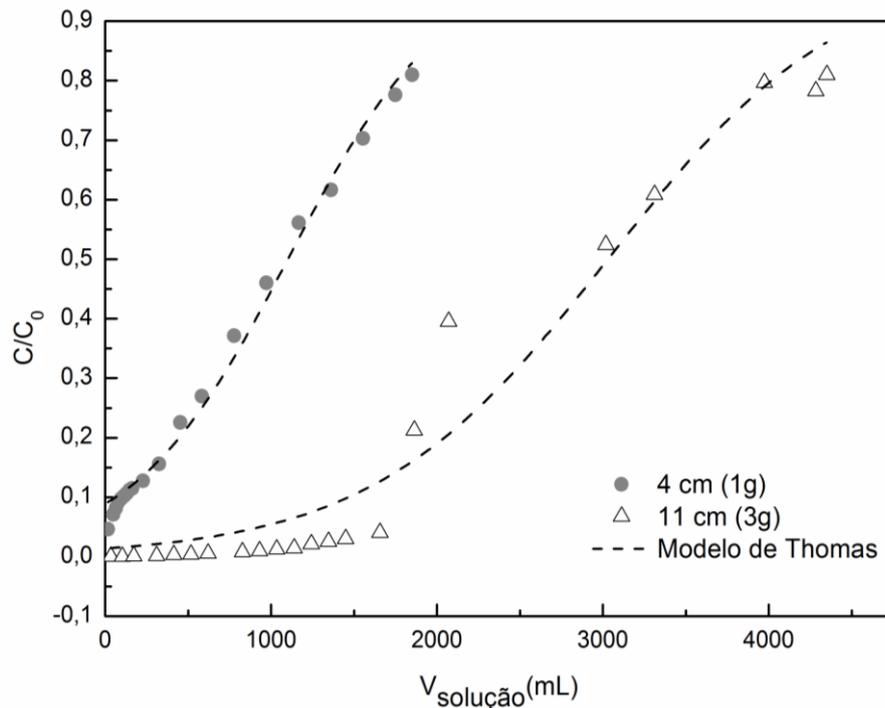


FIGURA 29 - MODELO DE THOMAS AJUSTADO AS DUAS ALTURAS DE LEITO ADSORVENTE AVALIADAS, 4 CM E 11 CM.

O modelo de Thomas conseguiu representar de forma adequada a tendência de todos os dados experimentais na altura de 1 cm ($R^2 > 0,99$). Os valores obtidos para os parâmetros ajustados ao modelo para a altura de 1 cm foram $q_{TH} = 221,1 \pm 3,2$ (mg g^{-1}) e $K_{TH} = 0,03$ $\text{mL}(\text{mg min})^{-1}$ ao nível de 95% de confiança. Para a altura de 11 cm, a análise já foi realizada anteriormente na análise da influência da vazão ($q_{TH} = 204 \text{mg g}^{-1}$ e $K_{TH} = 0,024$ $\text{mL}(\text{mg min})^{-1}$).

Baseado no interesse de uma alta remoção do aroma álcool feniletílico presente em baixas concentrações na água proveniente da etapa de secagem definiu-se como parâmetros do processo vazão de alimentação de $3,45$ mL min^{-1} e a altura do leito adsorvente de 11 cm.

4.5 TESTES PRELIMINARES DE DESSORÇÃO

Com o intuito de avaliar a eficiência do material adsorvente na recuperação do adsorvato foi realizado um ciclo de adsorção-dessorção em triplicata. Os testes preliminares de dessorção foram avaliados em batelada, em função do percentual de remoção de álcool feniletílico no carvão ativado, tendo como solvente o álcool etílico.

O teste foi apenas qualitativo para prever se há a possibilidade de dessorção do álcool feniletílico no adsorvente estudado.

O estudo forneceu um percentual de dessorção de aproximadamente 30%, fornecendo indícios de uma adsorção física, em que é possível a recuperação do adsorvato. Visando aumentar a eficiência de recuperação é necessário o estudo utilizando outros solventes que tenham mais afinidade pelo adsorvato, ou mesmo realizar outras pesquisas por extração com CO_2 supercrítico.

6. CONCLUSÃO

O objetivo principal do presente estudo foi avaliar a adsorção do aroma álcool feniletílico presente na água proveniente da etapa de secagem do processamento de café solúvel. Os ensaios foram realizados com o aroma sintético em solução aquosa, tendo como adsorvente o carvão ativado obtido de casca de coco. Foram avaliados o sistema em batelada e em coluna de leito fixo.

Os ensaios da cinética em batelada do álcool feniletílico revelaram que em 90 minutos o regime pseudo-estacionário foi alcançado. A quantidade de álcool feniletílico adsorvido foi de 99,2% e o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que melhor caracterizou os dados experimentais.

Baseado nos dados experimentais de equilíbrio revelou-se que a variação de temperatura apresentou pouca influência na faixa de concentração investigada. Os parâmetros obtidos na isoterma de Langmuir indicam que o limite de saturação foi de aproximadamente $101,2 \pm 1,9 \text{ mg}_{\text{adsorvato}} \text{ g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$ para as três temperaturas investigadas.

O parâmetro D do modelo de Toth indicou a heterogeneidade da superfície do adsorvente. O modelo de Temkin se ajustou bem aos dados experimentais, indicando que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente. A isoterma de Freundlich caracterizou melhor os dados experimentais, porque a saturação do adsorvente não foi alcançada na faixa de concentração avaliada.

De acordo com os dados experimentais obtidos em leito fixo foi observado que a maior concentração inicial de álcool feniletílico investigada ($820,88 \text{ mg L}^{-1}$), favoreceu o processo de transferência de massa, como resultado do maior gradiente de concentração entre a fase fluida e sólida.

A variação da vazão mostrou influência na remoção do álcool feniletílico na coluna de leito fixo, indicando um decréscimo de 28% da menor ($3,45 \text{ mL min}^{-1}$) para a maior vazão investigada ($11,94 \text{ mL min}^{-1}$). A resistência à transferência de massa na interface do filme líquido diminui com o aumento da vazão.

Variar a altura do leito de 4cm(1g) para 11 cm(3g) resultou em uma zona ampliada de transferência de massa. A quantidade total removida (q_{total}) de álcool fenilético não foi influenciada pela variação da altura do leito adsorvente.

O estudo de dessorção forneceu um percentual de dessorção de aproximadamente 30%, apontando indícios de adsorção física.

A adsorção mostrou ser uma técnica promissora para a recuperação de aromas no processamento do café solúvel.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIA, A. A.; ASUQUO, E. D. Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents. **African Journal of Biotechnology**, v.5, p. 1475-1482, 2006.

ABIC. Associação Brasileira Da Indústria De Café. Disponível em: <http://www.abic.com.br/noticias/nota_indicadores_280110.html>. Acesso em: 01/03/2010.

AEHLE, E.; GRANDIC, S. R.; RALAINIRINA, R.; BALTORA-ROSSET, S.; MESNARD, F.; PROUILLET C.; MAZIÈRE, J., FLINIAUX, M. Development and evaluation of an enriched natural antioxidant preparation obtained from aqueous spinach (*Spinacia oleracea*) extracts by an adsorption procedure. **Food Chemistry**, v. 86, p. 579–585, 2004.

AKSU, Z.; GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599-613, 2004.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactivedyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143-152, 2003.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. v. 55, n. 3, 1998.

ALVES, R. M. V.; BORDIN, M. R. Estimativa da vida útil de café solúvel por modelo matemático. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 1, p. 19-24, 1998.

AMSTALDEN, L. C.; LEITE, F.; MENEZES, H. C. Identificação e quantificação de voláteis de café através de cromatografia gasosa de alta resolução/ espectrometria de massas empregando um amostrador automático de “Headspace”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 123-128, 2001.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, 2003.

AROGUZ, A. Z. Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 °C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.) **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 100–105, 2006.

AZEVEDO, L. C.; REIS, M. M.; SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. Efeito da presença e concentração de compostos carbonílicos na qualidade de vinhos. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1968-1975, 2007.

BALDISSARELLI, V. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: Caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 117 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, 2006.

BANDEIRA, R. D. C. C; TOCI, A. T; TRUGO, L. C; FARAH, A. Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG em HEADSPACE. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 309-314, 2009.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G. AND HALENDA, P. P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 89 f. Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BASSOLI, D. G. **Impacto aromático dos componentes voláteis do café solúvel: uma abordagem analítica e sensorial**. 238 f. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Londrina, 2006.

BELLAT, J. P.; LEMAIRE, E.; SIMON, J. M.; WEBER, G. Adsorption and Coadsorption of 2-methylpentane and 2,2-dimethylbutane in a ZSM-5 Zeolite. **Adsorption**, v. 11, p. 109–114, 2005.

BERTOLINI, L.; ZAMBONELLI, C.; GIUDICI, P.; CASTELLARI, L. Higher Alcohol Production by Cryotolerant *Saccharomyces* Strains. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.47, n.3, p. 343-345, 1996.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. 163 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BORBA, C. E.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M.; KROUMOV, A. D.; GUIRARDELLO, R. Prediction of the copper (II) ions dynamic removal from a medium by using mathematical models with analytical solution. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, p.366-372, 2008.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Padrão de Identidade e Qualidade para Alimentos. Resolução - CNNPA nº 12, de 1978. Ministério da Saúde, 1978.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Regulamento técnico para fixação de identificação e qualidade de café torrado em grão e café torrado e moído. Portaria nº 377, de 26 de abril de 1999. Ministério da Saúde, 1999.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Ministério da Saúde, 2003.

BRUNAER, S.; EMMETTT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309-319, 1938.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 102 f. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.

CAJKA, T.; RIDDELLOVA, K.; KLIMANKOVA, E.; CERNA, M.; PUDIL, F.; HAJŠLOVA, J. Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis. **Food Chemistry**, v. 121, p.282-289, 2010.

CALZOLARI, C.; CERNA, E. Sulle Sostanze Gras del Café. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, p. 176-180, 1963.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Teor de cafeína em cafés brasileiros. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, v. 18, n. 4, p. 421-424, 1998.

CARABASA, M.; IBARZ, A.; GARZA, S.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes. **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 25-41, 1998.

CARBOMAFRA – Boletim Técnico Carvão ativado 119 granulado. Boletim nº 1032, 2008.

CARVALHO NEWS – Notícias e Cotações do Café. Brasil pode se tornar maior consumidor de café do mundo. Disponível em: <http://www.carvalhoexport.com.br>. Acesso em 17/05/2010.

CHAKRABORTY, S. De; DASGUPTA, S.; BASU, J. K. Adsorption Study for the Removal of a Basic Dye Experimental and Modeling. **Chemosphere**, v. 58, p. 1079-1086, 2005.

CHOI, J. –W.; CHOI, N. –C.; LEE, S. –J.; KIM, D. –J. Novel three-stage kinetic model for aqueous benzene adsorption on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.314, p.367-372, 2007.

CHOY, K. K. H.; MACKAY, G.; PORTER, J. Sorption of Acid Dyes from Effluents using Activated Carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 27, p. 57-71, 1999.

CAFÉ IGUAÇU. Relatórios CVM. Informativo anual 2002, Item 11.01 – Processo de produção do café solúvel. Disponível em: <http://www.infoinvest.com.br/modulos/arquivo_IAN.asp?arquivo=00333020.wan&codcvm=003336&language=ptb>. Acesso em: 03/04/2010.

CLAUDINO A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 90 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CLIFFORD, M. N.; WILLSON, K. C. **Coffee – Botany, biochemistry and production of beans and beverage, ed. chemical and physical aspects of green coffee and coffee products**. London: Croom Helm, 1985. 461p.

COLES, C. A.; YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. **Engineering Geology**, v. 85, p. 19–25, 2006.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira. Café. Safra 2009, segunda estimativa, maio/2009. Brasília: Conab, 2010. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/safra/2cafe_10.pdf>. Acesso em: 18/05/2010.

DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 9, p. 135-224, 2001.

DART, S. K.; NURSTEN, H. E. Volatile Compounds. In: CLARKE, R. J.; MACRAE, R. (Eds.). **Coffee Chemistry**. 2nd ed. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1989. p. 223-233.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5638-5373, 2008.

DIBAN, N.; RUIZ, G.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modeling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1259–1266, 2007.

DIBAN, N.; RUIZ, G.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Recovery of the main pear aroma compound by adsorption/desorption onto commercial granular activated carbon: Equilibrium and kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 82–91, 2008.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 224 f. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

DUONG, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics**. Singapura: Imperial College Press, 1998.

EDRIS, A. E., GIRGIS B. S.; FADEL, H. H. M. Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column. **Food Chemistry**, v. 82, p. 195–202, 2003.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Instruções Técnicas – Colheita e Beneficiamento do Café. n. 21, p. 1-3, 1999.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Qualidade, Prazer e Saúde – Consórcio Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento do Café, 2004.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Cultivo do Café Robusta em Rondônia. **Sistema de Produção**, v.5, 2005.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Histórico do Café. Disponível em: <<http://www22.sede.embrapa.br/cafe/unidade/historico.htm>>. Acesso em: 01/03/2010.

EMBRAPA CAFÉ. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. VI Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2010.

ÉROVIC L. S. C.; MILONJIC S. K.; TODOROVIĆ M. B.; TRTANJ M. I.; POGOZHEV Y. S.; BLAGOVESCHENSKII Y.; LEVASHOV E. A. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces** v. 27 p. 1-6, 2007.

ETSCHMANN, M. M. W.; BLUEMKE, W.; SELL, D.; SCHRADER, J. Biotechnological production of 2-phenylethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, p. 1-8, 2002.

ETSCHMANN, M. M. W.; SCHRADER, D. S. J. Medium optimization for the production of the aroma compound 2-phenylethanol using a genetic algorithm. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v.29, p.187-193, 2004.

FABRE, C. A.; BLANC, P. J.; MARTY, A.; GOMA, G.; SOUCHON, I.; VOILLEY, A. Extraction of 2-phenylethyl alcohol by techniques such as adsorption, inclusion, supercritical CO₂, liquid-liquid and membrane separations. **Perfumer and Flavorist**, v. 21, p. 27-40, 1996.

FELIPE, R.; MOREIRA, A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte II. Compostos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. **Química Nova**, v. 23, p. 195-203, 2000.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 78 f. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, C. A. de S. **Remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento em sistemas pós-filtros adsorvedores de carvão ativado granular**. 224 f. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies **Environmental Chemistry Letters**, p. 79–84, 2009.

FLAMENT. I. **Coffee Flavor Chemistry**. England: John Wiley and Sons LTD, 2002.

FRANCA, A. S.; MENDONÇA, J. C. F.; OLIVEIRA, S. D. Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. **Food Science and Technology (LWT)**, v. 38, p. 709–715, 2005.

FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; VITORINO, M. D.. Efeito da taxa de aquecimento da evolução da perda de massa e teor de umidade de grãos de café durante a torra. **Revista Brasileira de Armazenamento: Especial Café**, v. 2, p. 37-47, 2002.

FURRER, M.; GRETSCH, C. **Processo para recuperação de aroma de café**. Br PI0013583-6, 21 de agosto de 2000. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/processo-para-recuperacao-de-aroma-de-cafe-82317.html#>>. Acesso em: 24/04/2010.

GANES, J. Soluble sector set for resurgence. **Coffee & Cocoa Internacional**, v. 31, n. 4, p. 45-50, 2004.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitárias**. 3ª Edición. México: Compañía Editorial Continental, S.A., 1998.

GONZALEZ, E. A. R. **Estudo da viabilidade de implantação de pequenas unidades de torrefação de café**. Dissertação de Graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Estacio de Sá, Rio de Janeiro, 2004.

GUBULIN, J. C. e FREIRE, J. T. **Laboratório Didático Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte**, UFSCar, São Carlos, 1990.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; SIMOES, R.; VIANA, R. R. Aplicação de Zr/Ti-PILC no processo de adsorção de Cu(II), Co(II) e Ni(II) utilizando modelos físico-químicos de adsorção e termodinâmica do processo. **Química Nova**, v. 31, n. 2, 2008.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials** v. 145, p. 331–335, 2007.

HINES, A. L.; MADDIX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1985. 542 p.

HO, I. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HUANG, C.-J.; LEE, S.-L.; CHOU C.-C. Production of 2-phenylethanol, a flavor ingredient, by *Pichia fermentans* L-5 under various culture conditions. **Food Research International**, v.34, p.277-282, 2001.

ICO – INTERNACIONAL COFFEE ORGANIZATION. Disponível em: <http://www.ico.org/pt/coffee_storyp.asp>. Acesso em: 01/03/2010.

INMETRO - Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2010.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology** (the "Gold Book"), 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

JIANFENG, M.; MIN, H.; ZHENMEI, L.; Enhanced biotransformation of L-phenylalanine to 2-phenylethanol using an in situ product adsorption technique. **Process Biochemistry**, v. 44, p. 886-890, 2009.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p.734-738, 2004.

JUANG, R-S.; KAO, H-C.; CHEIN, W. Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating waste water using a strong-acid resin. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 36–42, 2006.

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGÅRDH, G. Aroma recovery during beverage processing. **Journal of Food Engineering**, v. 34, p. 159-178, 1997.

KANDYLIS, P.; VEKIARI, A. S.; KANELAKI, M.; KAMOUN, N.G.; MSALLEM, M.; KOURKOUTAS, Y. Comparative study of extra virgin olive oil flavor profile of Koroneiki variety (*Olea europaea* var. *Microcarpa alba*) cultivated in Greece and Tunisia during one period of harvesting. **Food Science and Technology**, v. 44, p.1333-1341, 2011.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air, and Pollution**, v. 120, p. 283-294, 2000.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research.**, v.35, p. 3876-3886, 2001.

KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p.52-60, 2010.

LANGMUR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p. 1362–1403, 1918.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. **The Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, p. 164–168, 1944.

MALL, I. D.; VIMAL C.. SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 210-223, 2006.

MALKOK, E.; NIHOGLU, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 328–336, 2006a.

MALKOK, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium(VI) on pomace. An olive oil industry waste: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, p. 142-151, 2006b.

MARCOFFE. História do Café. Disponível em:
<<http://www.marcoffe.com.br/curiosidades.html>>. Acesso em: 02/04/2010.

MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C. Componentes voláteis do café torrado. Parte I: compostos heterocíclicos. **Química Nova**, v. 22, n. 2, 1999.

MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; NETO, F. R. A.; MOREIRA, R. F. A.; ALVIANO, C. S. Composition of green coffee water soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 203-207, 1996.

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. 1st ed. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1996.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

McKAY, G. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, p. 759-772, 1982.

MONIER, M.; AYAD, D. M.; WEY, Y.; SARHAN, A. A. Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 962-970, 2010.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, n. 4, 2005.

MOREIRA, R. A. F.; DE MARIA C. A. B. Investigation of the Aroma Compounds from Headspace and Aqueous Solution from the Cambará (*Gochnatia velutina*) Honey. **Flavour And Fragrance Journal**, v.20, p.13-17, 2005.

MOREIRA, R. F. A.; TRUGO, L. C; MARIA, C. A. B. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte II: Compostos Alifáticos, Alicíclicos e Aromáticos. **Química Nova**. v. 22, 1999.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e Aplicações do carvão ativado. **Meio Filtrante**, v. 22, Ano V, 1996.

MUCCIACITO, J. C. Uso eficiente do carvão ativado como meio filtrante em processos industriais. **Meio Filtrante**, v. 39. Ano VIII, 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; RIOS, R. V. R. A.; FABRIS, J. D.; GARG, V.; SAPAG, K.; LAGO, R. M. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2173, 2002.

ORMOND, J. G. P.; LIMA de PAULA, S. R.; FILHO, P. F. Café: (re)conquista dos mercados. **BNDS setorial**, n. 10, p. 3-56, 1999.

ÖZGÜL-YÜCEL, S.; TÜRKAY, S. Purification of FAME by rice hull ash adsorption. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 373-376, 2003.

OZTURK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 81–88, 2005.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; JACQUES, R. A.; CORDOVA, M. C. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsílica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 730-733, 2004.

PEREZ, R.; de SOUSA, R. C. S.; RAMOS, A. M.; FARIA, R. O.; PASSAGLIA, L. F.; OLIVEIRA, E. T. M. S.; da ROCHA, R. A. **Agroindústria de Café Torrado e Moído: Viabilidades Técnica e Econômica**. Viçosa: UFV, 2008.

PIASENZOTTO L., GRACCO L., CONTE L., Solid Phase Microextraction (SPME) Applied to Honey Quality Control, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.1037-1044, 2003.

PIMENTA, C. J. **Qualidade de Café**, 1^a ed. Lavras: Editora UFLA, 2003.

PORTAL LABORATÓRIO VIRTUAL. Disponível em: <<http://labvirtual.eq.uc.pt>>. Acesso Em: 17/04/2010.

REVISTA CAFEICULTURA. Processamento do Café Solúvel. Disponível em: <<http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=5937>>. Acesso em: 03/04/2010.

RIVAS, G. T. **Caracterización de la biosorción de cromo com hueso de aceituna**. 292 f. Tese de Doutorado - Universidade de Granada, Granada, 2006.

RODART, M. P.; ABRAHÃO, S. A; PEREIRA, R. G. F. A; MALTA, M. R. Compostos não voláteis em cafés da região sul de minas submetidos a diferentes pontos de torração. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, n. 5, 2009.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, p. 15-23, 1995.

ROTHFOS, B. **Coffee Production**. 2nd ed. Hamburg, Germany: Wunsch-Druck GmbH, 1985, p. 13-42.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433p.

SACANO, T.; TAMON, H.; OKAZAKI, M. Selective removal of methyl mercaptan in coffee aroma using oxidized microporous carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 32, n. 5, p. 701-704, 1999.

SAES, M. S. M; NISHIJIMA, M. Drawback para o café solúvel brasileiro: Uma análise de mercado. **Revista da Economia Mackenzie**. v. 5, n. 5, 2007.

SAKANO, T.; YAMAMURA, K.; TAMON, H.; MIYAHARA, M.; OKAZAKI, M. Improvement of coffee aroma by removal of pungent volatiles using A-type zeolite. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 2, p. 473-476, 1996.

SANTOS, B. A. C. **Compostos Voláteis e qualidade dos vinhos secos jovens Varietal Cabernet Sauvignon produzidos em diferentes regiões do Brasil**. 176 f. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

SATYANARAYANA, J.; MURTHY, G. S.; SASIDHAR, P. Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate. **Waste Management**, v. 19, p. 427-432, 1999.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. 223 f. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2002.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SEREIA, V. J; CAMARA, M.R.G; CINTRA, M. V. Competitividade internacional do complexo cafeeiro brasileiro e paranaense. **Ciências Agrárias**, v. 29, n. 3, p. 557-578, 2008.

SILVA-ALVAREZ, M.; SALAS-URIBE, A.; MIRNEZAMI, M.; FINCH, J. A. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 383–389, 2010.

SILVA, J. P.; SOUSA, S.; RODRIGUES, J.; ANTUNES, H.; PORTER, J. K.; GONÇALVES, I.; FERREIRA-DIAS, S. Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. **Separation and Purification Technology**, v. 40, p. 309–315, 2004.

SILWAR, R.; KAMPERSCHRÖER, H.; TRESSL, R. Gaschromato-graphisch-massen spektrometrische untersuchungen des röstka-fearomas. **Chemie, Mikrobiologie, Technologie der Lebensmittel**, v.10, p.176-187, 1987.

SISMANOGLU, T.; ERCAG, A.; PURA, S.; ERCAG, E. Kinetics and isotherms of dazomet adsorption on natural adsorbents **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 669-675, 2004.

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17(acid dye) from aqueous solutions. **Waste Management**, v. 21, p. 105-110, 2001.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical engineering monographs, vol. 25. Japan: Kodansha, 1990.

TEMKIN M. J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physiochim USSR**, v. 12, p. 217-222, 1940.

THOMAS H. C., Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1664–1666, 1944.

TIEMAN, D. M.; LOUCAS, H. M.; KIM, J. Y.; CLARK, D. G.; KLEE, H. J.; Tomato phenylacetaldehyde reductases catalyse the last step in the synthesis of the aroma volatile 2-phenylethanol. **Phytochemistry**, v. 68, p. 2660-2669, 2007.

TOTH, J. State Equations of the Solid-gas Interface Layers. **Acta Chem. Acad. Hung**, v. 69, p. 311-328, 1971.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN; KHAN, M. R.; ISLAM, A. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3443–3450, 2009.

UFRGS – Café solúvel. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/Alimentus/feira/proutro/cafesol/extracao.htm>>. Acesso em: 20/05/2010.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 116 f. Tese de Mestrado, PUC-RIO, 2007.

VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. **Bebidas: tecnología, química y microbiología**. Série alimentos básicos 2. Zaragoza: Editorial Acribia, S.A, 1994. p. 232-236.

YANG, R. T. **Adsorbentes: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.

WASEWAR, K. L.; ATIF, M.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Batch adsorption of zinc on tea factory waste. **Desalination**, v. 244, p. 66–71, 2009.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. **Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.

XIAOOU, Z.; JÖRGEN S.; JAN-CHRISTER J.; CHANGHAI W.; ZHIGUO S.; MING, G.; TORGNY, F. Investigation of the adsorption behavior of glycine peptides on 12% cross-linked agarose gel media. **Journal of Chromatography**, v. 1217, p. 1916-1925, 2010.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G.; SCHEER, A.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering** (2011), (doi:10.1016/j.jfoodeng.2010.12.019).

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 154p. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, UFPR, Curitiba, 2010.